



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Thaís Guimarães de Lima

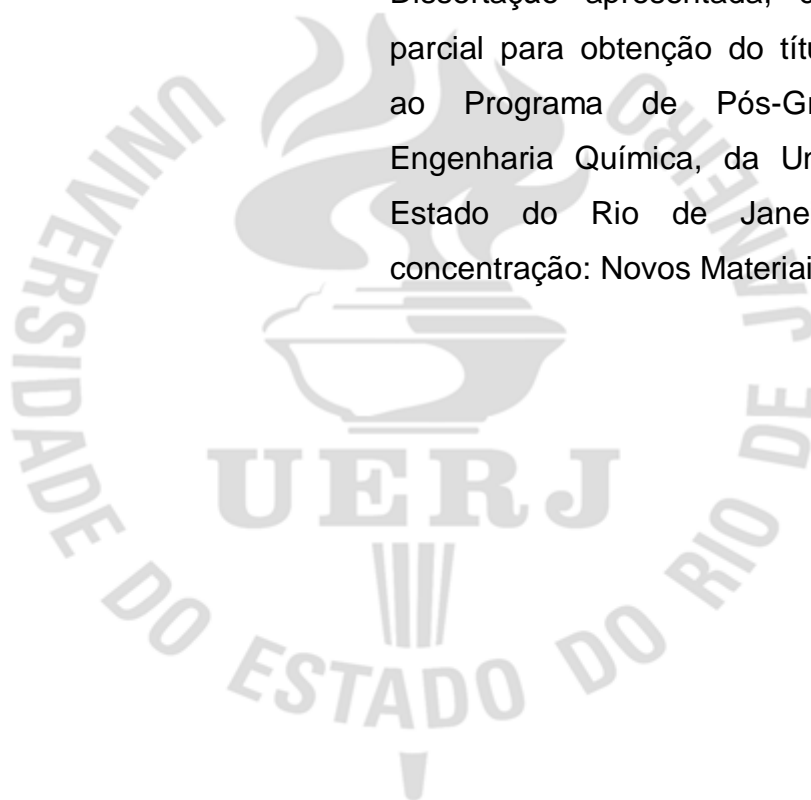
**Eletrodeposição de revestimentos funcionais compósitos
Cu/partículas de óxidos de alumínio**

Rio de Janeiro
2013

Thaís Guimarães de Lima

**Eletrodeposição de revestimentos funcionais compósitos Cu/partículas de
óxidos de alumínio**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Novos Materiais.



Orientadora: Prof. Lilian Ferreira de Senna (IQ/UERJ)

Co - orientadoras: Prof. Dalva Cristina Baptista do Lago (IQ/ UERJ)

Prof. Deborah Vargas Cesar (IQ/UERJ)

Rio de Janeiro

2013

Thaís Guimarães de Lima

**Eletrodeposição de revestimentos funcionais compósitos Cu/partículas de
óxidos de alumínio**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Novos Materiais.

Aprovada em Quatorze de março de 2013.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Lilian Ferreira de Senna (Orientadora)
(Instituto de Química da UERJ)

Prof. Dr. Dalva Cristina Baptista do Lago (Co-orientadora)
(Instituto de Química da UERJ)

Prof. Dr. Deborah Vargas Cesar (Co-orientadora)
(Instituto de Química da UERJ)

Prof. Dr. Lúcia Regina Raddi de Araújo
(Instituto de Química da UERJ)

Prof. Dr. Ladimir José de Carvalho
(Escola de Química da UFRJ)

Professora Dr. Flávia Carvalho de Souza
(Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia)

Rio de Janeiro

2013

DEDICATÓRIA

Aos meus mestres da vida, Miriam e Beto, por ensinarem o caminho para a felicidade, por todo amor incondicional, dedicação e força e ao Marcelo, por todo companheirismo, amor e perseverança ao longo desses anos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda força, garra e coragem permitindo que completasse mais esse sonho.

À Miriam e Beto, por todo amor e apoio incondicional em todos os momentos fáceis e difíceis da minha vida, por serem meus exemplos de garra, coragem e esperança, a quem eu tenho a honra de chamá-los de meus Pais.

À minha irmã Jéssica, por todo carinho, respeito e apoio ao longo de toda nossa caminhada.

À minha madrinha, Sônia Maria, por todo carinho, ensinamentos, ajuda e compreensão e acima de tudo pelo seu papel de segunda mãe.

Ao meu namorado, Marcelo, que me apoiou tendo toda a paciência necessária todo esse tempo, me incentivou a seguir em frente, por todo amor, carinho e respeito. Por todos esses anos me fazendo feliz e completa.

À Pretinha, minha “filhinha”, que trouxe muitas alegrias com sua chegada à família, aquela que foi companheira constante durante todos os momentos de dissertação.

À Dona Elza e à Socorro, pelo carinho, amizade e amor depositado em mim ao longo desses anos.

À minha orientadora, Lilian Senna, pela dedicação, respeito e por acima de tudo, acreditar em minha capacidade. Por me impulsionar para um crescimento pessoal e profissional, sendo mais que uma orientadora, por todo carinho e pela amizade.

Às minhas co-orientadoras Dalva do Lago e Deborah Cesar, por se fazerem presentes em todos os momentos de desespero, por serem orientadoras, pelo carinho, compreensão nessa etapa difícil e pelo ombro amigo que se fez constante.

Aos amigos conquistados ao longo de minha vida, principalmente àqueles que se fazem presentes me apoiando e que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui – Braulio Rocha, Joana Borges, Lawrence Aciolli, Priscylla Soares, Fábio Castro, Elizabeth Furtado, Ricardo Cruz, Deborah Fernandes, Natalia Collares, Flávia Messa, Lucas Simões, Felipe Ribeiro, Eduardo Hardmann.

À Michelle Sarcinelli, pela ajuda na busca constante de artigos em meio à poeirada dos periódicos da UFRJ, e sem sombra de dúvidas pela amizade e carinho ao longo desses tantos anos.

Aos amigos da UERJ: Diana Maciel, Jéssica de Luca, Cleuson Lopes, Valmir Alves, Antônio de Castro e Camila Vianna, pela amizade e carinho que levarei por toda a vida.

Aos amigos de mestrado, Julyana Garcia, João Carlos Santos e Jeremias de Freitas, pelo carinho, pela torcida, pelas risadas nos momentos desesperadores e as descontrações muitas vezes necessárias. Pela companhia e amizade ao longo desses anos.

Aos colegas do LEC: Ádyla, Bárbara, Darlan, Paulo Fernando, Renata, Tássia e Willian por toda paciência, companheirismo e pelas constantes risadas.

Aos técnicos, Allan Moraes (IBRAG/UERJ), Diego Barros (LEAM/DQA/UERJ), Camila Barros (LEAM/DQA/UERJ), Isabelle Mesquita (DQA/IQ/UERJ) e ao Júnior (NUCAT/UFRJ), pelas análises, paciência, cuidado, respeito e disponibilidade.

À Sasol, por ceder gentilmente a Boehmita utilizada.

Ao seu Ezequias, ao Gilson e a todos os motoristas da garagem da UERJ, pela disponibilidade dos carros e por toda paciência.

Enfim, àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que eu chegasse até aqui, o meu carinho e muito obrigado.

Naquele dia descobri que meu único rival não era mais que minhas próprias limitações e que enfrentá-las era a única e melhor forma de superá-las. Aprendi que o difícil não é chegar lá em cima, e sim deixar de subir. Naquele dia, aprendi que os sonhos existem para tornar-se realidade.

Walt Disney

Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve...

A vida é maravilhosa se você não tem medo dela.

Charles Chaplin

RESUMO

LIMA, Thaís Guimarães de. *Eletrodeposição de revestimentos funcionais compósitos Cu/partículas de óxidos de alumínio*. 2013. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Revestimentos funcionais compósitos são um atrativo tecnológico crescente, pois possibilitam a combinação de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, resultando em propriedades superiores as dos materiais individuais, sendo por este motivo, largamente aplicados na engenharia de materiais. Na presente dissertação, foram produzidos revestimentos compósitos por eletrodeposição através da codeposição de uma matriz metálica de cobre e de partículas de óxidos de alumínio incorporadas (γ - Al_2O_3 ou $\text{AlO}(\text{OH})$), sobre substratos de aço carbono, a partir de diferentes banhos eletrolíticos. Três etapas foram efetuadas, na primeira realizou-se o estudo da influência do modo de agitação e da presença ou não de ligantes (citrato de sódio 1,00 mol/L) nos teores de cobre e alumina nos revestimentos produzidos. Em seguida foi avaliada a ação de complexantes (citrato de sódio 1,00 mol/L e pirofosfato de potássio 0,90 mol/L) usando polarização potenciodinâmica e voltametria cíclica, em conjunto com microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM) e a posterior produção de revestimentos compósitos a partir de banhos contendo CuSO_4 0,02 mol/L + pirofosfato de potássio 0,90 mol/L + 20 g/L de alumina, variando a densidade de corrente aplicada (I), a velocidade de agitação do eletrodo rotatório (A) e o do tempo de agitação prévia (t). Por fim, na terceira etapa, fez-se a substituição de alumina por Boehmita e a produção dos revestimentos a partir de banhos contendo CuSO_4 0,02 mol/L + pirofosfato de potássio 0,90 mol/L + 20 g/L de Boehmita, empregando um planejamento composto central, em que os parâmetros citados também foram variados. Os resultados mostraram que a presença de um ligante e a agitação prévia e continuada do eletrólito durante o experimento foram fundamentais para a produção dos revestimentos compósitos. Ensaio de EQCM mostraram que o citrato se adsorveu na superfície do eletrodo de ouro, diferentemente do pirofosfato. Os teores de Boehmita e cobre nos revestimentos produzidos, assim como a morfologia, resistência de polarização e densidade de corrente de corrosão dos revestimentos foram influenciados pelos parâmetros avaliados.

Palavras-chave: revestimentos compósitos, cobre, óxidos de alumínio, eletrodo rotatório

ABSTRACT

Functional coatings composites are an increasing technologic attractive, as they allow the combination of metallic, polymeric or ceramic materials resulting in properties superior than those of the individual materials. They are, therefore, widely used in engineering materials. In this dissertation, composite coatings were produced by electrodeposition through co-deposition of a copper metal matrix and particulate aluminum oxides embedded (γ - Al_2O_3 or $\text{AlO}(\text{OH})$) on carbon steel substrates from different electrolytic baths. Three steps were taken: first the influence of the stirring mode and the presence or absence of ligands (sodium citrate 1.00 mol/L) in the amount of copper and alumina in the produced coatings were studied. After it, was evaluated the action of complexing agents (Sodium citrate 1.00 mol/L and potassium pyrophosphate 0.90 mol/L) using potentiodynamic polarization and cyclic voltammetry together with electrochemical microbalance quartz crystal (EQCM), and further producing composite coatings from baths containing CuSO_4 0.02 mol/L potassium pyrophosphate + 0.90 mol/L + 20 g/L of alumina, varying the applied current density (I), the stirring speed of the rotating electrode (A) and the stirring time prior to electrodeposition (t). Finally in the last step was performed the substitution of alumina by bohemite and production of coatings from baths containing CuSO_4 0.02 mol/L potassium pyrophosphate + 0.90 mol/L + 20 g/L bohemite, employing a central composite design, in which these parameters were also varied. The results showed that the presence of a ligand and the electrolyte stirring prior and during the experiment were critical to the production of composite coatings. EQCM tests showed that the citrate is adsorbed on the surface of the gold electrode, unlike pyrophosphate. The results showed that the contents of bohemite and copper in the coatings produced, as well as the morphology, polarization resistance and corrosion current density of the coatings were influenced by the evaluated parameters.

Keywords: composite coatings, copper, aluminum oxides, rotating electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema genérico de material compósito constituído por duas fases: matriz e reforço.....	27
Figura 2: Representação esquemática de três tipos de estrutura dos compósitos. (ADAMIAN, 2009).....	27
Figura 3: Representação esquemática das combinações de materiais para a produção dos materiais compósitos (ADAMIAN, 2009).....	28
Figura 4: Representação esquemática do efeito da existência de carga elétrica positiva à superfície das partículas na distribuição dos íons em solução (Adaptado de PINHO, 2008).....	39
Figura 5: Representação esquemática da dupla camada elétrica (EDL) na proximidade de uma partícula com carga superficial positiva (Adaptado de PINHO, 2008).....	39
Figura 6: Representação esquemática dos diferentes estados da codeposição eletroquímica (Adaptado de Guglielmi, 1972).....	44
Figura 7: Modelo proposto por Celis, Roos e Buelens para descrever o modelo de incorporação de partículas em revestimentos compósitos (Adaptado de Celis, Roos e Buelens, 1987).	46
Figura 8: Representação esquemática da distribuição de cargas durante a eletrocodeposição de nanopartículas (Adaptado de Bund e Thiemig, 2007).	57
Figura 9: Transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação (Adaptado de Alves, 2005).	64
Figura 10: Gráfico genérico representativo da técnica de cronoamperometria (Adaptado de Neckel, 2009).....	66
Figura 11: Exemplo de sinal de excitação em uma voltametria cíclica (ROQUE, 2009).	71
Figura 12: Voltamograma Cíclico Clássico (SILVA, 2009).	72
Figura 13: Eletrodos de Trabalho utilizados para a realização dos experimentos (A) Eletrodo 1 com área exposta de $5,31 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, (B) Eletrodo 2 com área exposta de $2,54 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, (C) Eletrodo 3 com área exposta de $7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, embutido em uma ponteira de teflon.	75

Figura 14: Sistema utilizado para os experimentos da primeira etapa, onde 1 corresponde ao eletrodo de trabalho, 2 ao contra eletrodo e 3 ao eletrodo de referência.....	76
Figura 15: (A) Agitação prévia utilizando agitação magnética, (B) Eletrodo rotatório acoplado ao potenciostato/galvanostato utilizada para a produção dos revestimentos compósitos Cu - γ Al ₂ O ₃	80
Figura 16: (A) Microbalança de cristal de quartzo MAXTEK EQCM acoplada ao potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N, (B) Eletrodo de cristal de quartzo revestido por uma camada de ouro sobre suporte de cromo.....	83
Figura 17: Gráfico de resistência a polarização \pm 10 mV em torno do potencial de circuito aberto (OCP) em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol/L de um revestimento de cobre.	87
Figura 18: Curvas de polarização catódica do aço carbono contendo CuSO ₄ e CuSO ₄ + Citrato de sódio em diferentes condições de deposição.	88
Figura 19: Curvas de polarização catódica do aço carbono contendo CuSO ₄ e CuSO ₄ + Citrato de sódio com e sem a adição de partículas de γ - alumina na condição de agitação ultrassônica.	90
Figura 20: Exemplos das morfologias dos depósitos de Cu-alumina produzidos em $I = 30,0$ A/m ² e obtidos a partir de banhos sem (A) e com (B) citrato de sódio (Ampliação: 2500x).	91
Figura 21: Mapeamento do teor de alumínio nos depósitos obtidos a partir do banho sem citrato e agitado por US (A) , do banho com citrato e sob agitação por US (B) , sem agitação magnética durante o ensaio (C) , com agitação magnética durante o ensaio (D) em $I = 4,0$ A/m ²	92
Figura 22: Curvas de polarização galvanostática do aço carbono, obtidas a partir de banhos contendo CuSO ₄ + citrato de sódio e partículas de γ - Al ₂ O ₃ , testando três velocidades de agitação durante o procedimento (800, 900 e 1100 rpm).	96
Figura 23: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono em diferentes tempos de agitação prévia, obtidas a partir de banhos contendo CuSO ₄ 0,02 mol/L+ citrato de sódio 1,00 mol/L (Banho 2) na presença e ausência de partículas de γ - alumina (20 g/L) para $v = 1$ mV/s	99

- Figura 24:** (A) Voltametria Cíclica e (B) variação de massa com o potencial de um sensor de quartzo revestido com ouro, obtido a partir de banhos contendo apenas citrato de sódio 1,00 mol/L. Velocidades de agitação prévia = contínua = 800 rpm; velocidade de varredura constante = 1 mV/s..... 100
- Figura 25:** Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono em diferentes tempos de agitação prévia, obtidas a partir de banho contendo CuSO_4 0,02 mol/L+ pirofosfato de potássio 0,90 mol/L e partículas de γ - alumina (20 g/L); $v = 1$ mV/s. 102
- Figura 26:** (A) Voltametria Cíclica e (B) variação de massa com o potencial de um sensor de quartzo revestido com ouro, obtido a partir de banhos contendo apenas pirofosfato de potássio 0,90 mol/L+ alumina. Velocidades de agitação prévia = contínua = 800 rpm e a velocidade de varredura constante = 1 mV/s. 103
- Figura 27:** Eficiência de corrente catódica (E_f) em função do tempo de agitação prévia, em diferentes valores de potenciais aplicados para a produção dos revestimentos compósitos, a partir do banho de CuSO_4 0,02 mol/L e $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,90 mol/L com adição de 20 g/L de γ - Al_2O_3 105
- Figura 28:** Teor de Cu e Al_2O_3 (%m/m) obtidos a partir de FAAS (Cu) e ICP-OES (Al) na produção dos revestimentos compósitos em banho de CuSO_4 0,02 mol/L e $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,90 mol/L..... 106
- Figura 29:** Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos revestimentos produzidos com potencial aplicado de $-1,20 V_{\text{ESS}}$ variando o tempo de agitação prévia (A,D) 1 hora, (B,E) 3 horas e (C,F) 5 horas (Ampliação: 500x e 2000x respectivamente). 108
- Figura 30:** Imagens de EDS pontuais das superfícies dos revestimentos compósitos produzidos com potencial aplicado de $-1,20 V_{\text{ESS}}$ variando o tempo de agitação prévia (A) 3 horas e (B) 5 horas..... 109
- Figura 31:** Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos revestimentos produzidos com mesmo tempo de agitação de 5 horas, variando o potencial aplicado. (A,D) $E = -1,20 V_{\text{ESS}}$, (B,E) $E = -1,50 V_{\text{ESS}}$, (C,F) $E = -1,75 V_{\text{ESS}}$. (Ampliação: 500x e 2000x respectivamente). 110
- Figura 32:** Curvas de polarização dos revestimentos compósitos sob condição de 1 e 5 horas de agitação prévia nos potenciais de $-1,20 V_{\text{ESS}}$ e $-1,50 V_{\text{ESS}}$,

além do revestimento de cobre em potencial de $-1,20 V_{ESS}$ em meio de NaCl 0,5 mol/L.....	111
Figura 33: Partículas de AlO(OH) P2 Sasol dispersas em água e em solução de CuSO ₄ 0,02 mol/L e K ₄ P ₂ O ₇ 0,90 mol/L (A) após 30 minutos de agitação (PEELA; MUBAYI; KUNZRU; 2009) e (B) 1 dia após a agitação.	114
Figura 34: Microscopia Eletrônica de Varredura das partículas de Boehmita dispersas em água. (Ampliação: 1000x).....	115
Figura 35: Curvas de Polarização Potenciodinâmica do banho de CuSO ₄ 0,02 mol/L, K ₄ P ₂ O ₇ 0,90 mol/L e 20 g/L de AlO(OH) sob velocidade de agitação de (A) 800 rpm e (B) 1000 rpm. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s.	116
Figura 36: Curvas de Polarização Potenciodinâmica do banho de CuSO ₄ 0,02 mol/L, K ₄ P ₂ O ₇ 0,90 mol/L e 20 g/L de AlO(OH) sob velocidades de agitação de (A) 1200 rpm e (B) 1400 rpm. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s.	117
Figura 37: Cronoamperometria dos revestimentos compósitos produzidos em diferentes velocidades de agitação: 800, 1000, 1200 e 1400 rpm.....	118
Figura 38: Morfologia superficial do revestimento compósito de Cu/AlO(OH) produzido sob velocidade de agitação de (A) 800 rpm e (B) 1000 rpm em potencial de $-1,20 V$. (Ampliação: 3500X).	119
Figura 39: Morfologia superficial do revestimento compósito de Cu/AlO(OH) produzido sob velocidade de agitação de (A) 1200 rpm e (B) 1400 rpm em potencial de $-1,20 V$. (Ampliação: 3500X).	120
Figura 40: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Eficiência de Corrente Catódica no revestimento (E_f)	124
Figura 41: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Teor de Cobre no revestimento ($\% m/m Cu$).	125
Figura 42: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de	

resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Teor de Boehmita no revestimento (% m/m $AlO(OH)$).	127
Figura 43: Curvas de polarização dos revestimentos compósitos de cobre/Boehmita, produzidos nas condições dos experimentos P1 ($A = 1000$ rpm, $t = 120$ min e $I = 7$ A/m ²), P2 ($A = 1000$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m ²), P4 ($A = 1000$ rpm, $t = 360$ min e $I = 21$ A/m ²), P6 ($A = 1300$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m ²), P7 ($A = 1300$ rpm, $t = 360$ min e $I = 7$ A/m ²) e Cu nas condições do ensaio P4, imersos em solução de Na_2SO_4 0,1 mol/L variando de -1 V_{ESS} a 1 V_{ESS} com velocidade de varredura de 1 mV/s.	130
Figura 44: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Resistência à Polarização (R_p).	131
Figura 45: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Densidade de Corrente de Corrosão (I_{corr}).	133
Figura 46: Imagens de SEM do revestimento P1 de Cu/ $AlO(OH)$ (A) 1000X, (B), 3500X e (C) 5000X, produzido na condição de $A = 1000$ rpm, $t = 120$ min e $I = 7$ A/m ² .	135
Figura 47: Imagens de SEM do revestimento P2 de Cu/ $AlO(OH)$ (A) 1000X, (B), 3500X e (C) 5000X, produzido na condição de $A = 1000$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m ² .	136
Figura 48: Imagens de SEM do revestimento P4 de Cu/ $AlO(OH)$ (A) 1000X, (B), 3500X e (C) 5000X, produzido na condição de $A = 1000$ rpm, $t = 360$ min e $I = 21$ A/m ² .	137
Figura 49: Imagens de SEM do revestimento P6 de Cu/ $AlO(OH)$ (A) 1000X, (B), 3500X e (C) 5000X, produzido na condição de $A = 1300$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m ² .	138
Figura 50: Imagens de SEM do revestimento P7 de Cu/ $AlO(OH)$ (A) 1000X, (B), 3500X e (C) 5000X, produzido na condição de $A = 1300$ rpm, $t = 360$ min e $I = 7$ A/m ² .	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do banho utilizado para a produção de revestimentos de matriz de níquel com incorporação de partículas de TiO_2 e SiC (Adaptado de Guglielmi, 1972).	45
Tabela 2: Composição química dos banhos utilizados para a produção de revestimentos de matriz de Cu com incorporação de partículas $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Adaptado de Celis, Roos e Buelens, 1987).	48
Tabela 3: Composição química dos banhos utilizados para a produção de revestimentos de matriz de Au com incorporação de partículas $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Adaptado de Celis, Roos e Buelens, 1987).	48
Tabela 4: Fases cristalográficas e densidade da alumina (Adaptado de Ferreira, 2001).	63
Tabela 5: Condições utilizadas para a produção dos revestimentos compósitos com velocidade de agitação variada.	77
Tabela 6: Condições para a avaliação quantitativa dos parâmetros de deposição: Concentração de alumina no banho, tempo de agitação prévia e velocidade da agitação empregada (prévia e continuada).	78
Tabela 7: Condições para a avaliação qualitativa do parâmetro de deposição: velocidade da agitação empregada (prévia e continuada).	79
Tabela 8: Soluções utilizadas para a realização das curvas de polarização potenciodinâmica catódica.	80
Tabela 9: Matriz do planejamento 2^3 e valores reais empregados no planejamento.	85
Tabela 10: Teores de cobre e alumina nos revestimentos de $\text{Cu}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ a partir do banho $\text{CuCit-Al}_2\text{O}_3$, com diferentes valores de agitação.	93
Tabela 11: Teores de Cu e Al_2O_3 obtidos a partir dos ensaios 2 a 10 da Tabela 6 da <i>Seção 3.1 dos Materiais e Métodos</i>	95
Tabela 12: Valores de I_{corr} e E_{corr} dos ensaios de polarização dos revestimentos compósitos sob condição de 1 a 5 horas nos potenciais de $-1,20 V_{\text{ESS}}$ e $-1,50 V_{\text{ESS}}$, além do revestimento de cobre em potencial de $-1,20 V_{\text{ESS}}$ em meio de NaCl $0,5 \text{ mol/L}$	112
Tabela 13: Teores de Cu e AlO(OH) e eficiência de deposição obtidos a partir do planejamento fatorial 2^3	122

Tabela 14: Valores de R_p e I_{corr} para os revestimentos compósitos de Cu/AlO(OH), produzidos a partir do planejamento fatorial 2^3 , imersos em solução de Na_2SO_4 0,1 mol/L. 129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Velocidade de Agitação Prévia
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
CMC	Materiais Compósitos de Matriz Cerâmica (<i>Composite Material Ceramic</i>)
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio (<i>cetyltrimethylammonium bromide</i>)
CVD	Deposição Química em Fase Vapor (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
EDL	dupla camada elétrica (EDL – da sigla em inglês <i>Electric Double Layer</i>)
EDS	Espectrometria de Raios X Por Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>)
EDX	Espectrometria de Raios X Por Energia Dispersiva (<i>X-ray Energy Dispersive Spectrometry</i>)
E_f	Eficiência de Corrente Catódica
EQCM	Microbalança de Cristal de Quartzo (<i>Electrochemical Quartz Crystal Microbalance</i>)
ESS	Eletrodo de Referência de Sulfato Mercuroso Saturado (<i>Electrode Saturated Sulfate</i>).
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica Por Chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
I	Densidade de Corrente
I_{corr}	Densidade de Corrente de Corrosão
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por plasma indutivamente acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>).
IEP	Ponto Isoelétrico (<i>Isoelectric Point</i>)
LPR	Polarização de Resistência Linear (<i>Linear Polarization Resistance</i>).
MMC	Materiais Compósitos de Matriz Metálica (<i>Metallic Material Composite</i>)
OCP	Potencial de Circuito Aberto (<i>Open Circuit Potential</i>)
PMC	Materiais Compósitos de Matriz Polimérica (<i>Polimeric Material Composite</i>)
PTFE	Politetrafluoretileno
PVD	Deposição Física em Fase Vapor (<i>Physical Vapour Deposition</i>)
R_{ct}	Resistência de Transferência de Carga

RDE	Eletrodo Rotatório (<i>Rotating Disk Electrode</i>)
<i>R_p</i>	Resistência à Polarização (<i>Polarization Resistance</i>)
Rpm	Rotação Por Minuto (<i>Revolutions Per Minute</i>)
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio (<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>).
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
<i>t</i>	tempo de agitação prévia
UD	Dispersão não orientada (<i>Unoriented Dispersion</i>)
US	Ultrassom (<i>Ultrasound</i>)
V _p	Volume de Partículas

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	23
OBJETIVOS	25
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
1.1 Materiais Compósitos	26
1.1.1 Classificação dos Materiais Compósitos	29
1.1.1.1 Materiais Compósitos de Matriz Cerâmica – CMC (da sigla em inglês <i>Composite Material Ceramic</i>)	29
1.1.1.2 Materiais Compósitos de Matriz Polimérica – PMC (da sigla em inglês <i>Polimeric Material Composite</i>)	30
1.1.1.3 Materiais Compósitos de Matriz Metálica – MMC (da sigla em inglês <i>Metallic Material Composite</i>).....	31
1.2 Revestimentos Funcionais	32
1.2.1 Métodos de Produção de Revestimentos Funcionais.....	33
1.2.1.1 Deposição Química em fase vapor – CVD (da sigla em inglês <i>Chemical Vapour Deposition</i>)	33
1.2.1.2 Deposição Física em Fase Vapor - PVD (da sigla em inglês <i>Physical Vapour Deposition</i>)	34
1.2.1.3 Redução Química – <i>Electroless</i>	34
1.2.1.4 Técnica de Molhamento ou <i>Dip-coating</i>	35
1.2.1.5 Técnica de Rotação ou <i>Spin Coating</i>	35
1.2.1.6 Eletrodeposição.....	36
1.3 Revestimentos Funcionais Compósitos	37
1.3.1 Estabilidade de Suspensões Particuladas	38
1.3.2 Potencial Zeta (ξ)	41
1.3.3 Mecanismos de Incorporação de Partículas Inertes na Rede Metálica por Codeposição Eletroquímica.....	41

1.3.3.1	Modelo de Codeposição “Duas Etapas de Adsorção” – “Two-steps Adsorption (Guglielmi, 1972).	42
1.3.3.2	Modelo em 5 etapas de Codeposição de Partículas Inertes (Celis, Roos e Buelens, 1987).....	45
1.3.4	Parâmetros que Influenciam na Codeposição de Partículas na Matriz Metálica	48
1.3.4.1	Concentração de Partículas em Solução.....	48
1.3.4.2	Densidade de Corrente.....	50
1.3.4.3	Influência da Agitação do Banho	52
1.3.4.4	Composição do Banho Eletrolítico.....	54
1.3.4.5	Tamanho das Partículas a Serem Incorporadas.....	55
1.3.4.6	Potencial Zeta, pH e Efeitos dos Surfactantes.....	55
1.3.4.7	Temperatura da Solução	59
1.3.4.8	Condutividade das Partículas	59
1.4	Aplicações dos Revestimentos Funcionais Compósitos	60
1.5	Revestimentos Funcionais Compósitos com Matriz de Cobre	61
1.6	Revestimentos Funcionais Compósitos com Reforço de Alumina (γ – Al_2O_3) e Boehmita ($AlO(OH)$).....	63
1.7	Técnicas de Produção e Caracterização dos Revestimentos Funcionais Compósitos	65
1.7.1	Técnicas de Produção dos Revestimentos Compósitos	65
1.7.1.1	Cronoamperometria.....	65
1.7.1.2	Cronopotenciometria	66
1.7.2	Técnicas de Caracterização dos Revestimentos Compósitos.....	67
1.7.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM – da sigla em inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)	67
1.7.2.2	Curvas de Polarização.....	68
1.7.2.3	Resistência de Polarização Linear (LPR – da sigla em inglês <i>Linear Polarization Resistance</i>)	69

1.7.2.4 Voltametria Cíclica.....	71
1.7.2.5 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (da sigla em inglês EQCM - <i>Electrochemical Quartz Crystal Microbalance</i>)	73
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
2.1 Primeira etapa: Estudo do modo de agitação, do efeito da composição do banho eletrolítico e densidade de corrente utilizada.	75
2.2 Segunda etapa: Implementação de uma Segunda Metodologia Para a Produção dos Revestimentos Compósitos.....	79
2.2.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmica Catódica	80
2.2.2 Ensaio de Eletrodeposição - Cronoamperometria.....	81
2.2.3 Caracterização dos revestimentos compósitos.....	82
2.2.4 Efeito do Ligante no Processo de Deposição	82
2.3 Modificação na Segunda Metodologia: introdução de partículas de Boehmita (AlO(OH)) no lugar de γ - alumina.....	83
2.3.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas.....	84
2.3.2 Eletrodeposição dos Revestimentos Compósitos.....	84
2.3.3 Caracterização dos Revestimentos	86
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
3.1 Primeira etapa: Estudo do modo de agitação, do efeito da composição do banho eletrolítico e da densidade de corrente utilizada.	88
3.1.1 Curvas de Polarização Catódica.....	88
3.1.2 Estudos Morfológicos.....	90
3.1.3 Teor de Cobre e Alumina nos Revestimentos e Eficiência de Corrente Catódica	93
3.1.4 Comparação da Velocidade de Agitação.....	94
3.2 Modificação na Segunda Metodologia: Implementação de uma Segunda Metodologia Para a Produção dos Revestimentos Compósitos	98
3.3 Modificação na Segunda Metodologia: Substituição das Partículas de γ - alumina por Boehmita (AlO(OH)).....	114

3.3.1	Curvas de Polarização Catódica e Caracterização dos Revestimentos Sob Diferentes Velocidades de Agitação.....	115
3.3.2	Produção dos Revestimentos Compósitos Cu/Boehmita utilizando planejamento de experimentos.....	121
3.3.2.1	Eficiência de Corrente Catódica de Deposição (E_f).....	123
3.3.2.2	Teor de Cobre no Revestimento Compósito (% <i>m/m Cu</i>).....	125
3.3.2.3	Teor de Boehmita no Revestimento Compósito (% <i>m/m AlO(OH)</i>)	127
3.3.3	Caracterização dos Revestimentos Compósitos	128
3.3.3.1	Caracterização eletroquímica	128
3.3.3.2	Caracterização morfológica	134
4.	CONCLUSÕES FINAIS.....	140
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	142
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
	ANEXOS	152

INTRODUÇÃO

Compósitos apresentam-se como um atrativo tecnológico crescente, pois possibilitam a combinação de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, resultando em propriedades superiores as dos materiais individuais. A utilização de materiais compósitos, como revestimentos funcionais vem ganhando muita importância (CHAWLA, 1987).

Os revestimentos funcionais podem ser de natureza cerâmica, polimérica ou metálica. Possuem além das propriedades de um revestimento clássico, ou seja, decoração e proteção, uma funcionalidade adicional. Estes revestimentos têm sido utilizados em grandes aplicações na engenharia de materiais, principalmente em função de sua elevada resistência mecânica, excelente resistência a altas temperaturas e altas condutividades térmica e elétrica (ADAMIAN, 2009).

O tipo de partícula a ser introduzida na matriz metálica depende das propriedades requeridas para aplicação e a elaboração dos compósitos visando à associação de propriedades da partícula e da matriz. Dessa forma, obtém-se um revestimento compósito com características distintas daquelas que seriam possíveis somente com a partícula ou com a matriz metálica (MUSIANI, 2000).

Os materiais mais utilizados como segunda fase são Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , WC, SiC, poliestireno, talco, MoS_2 , nas formas particuladas, com tamanho variando entre a ordem de micrômetros e nanômetros (TUAWERI, WILCOX, 2006; WANG *et al.*, 1998; SABRI, SARABI, KONDELO, 2012).

Revestimentos compósitos constituídos por partículas não metálicas ou fios dispersos numa matriz de metal podem proporcionar uma melhor resistência à corrosão, resistência à abrasão, auto-lubrificação e estabilidade a alta temperatura, bem como um melhor desempenho como contatos elétricos e catalisadores, se comparados com o metal puro. (KHAN *et al.*, 2011).

Uma técnica utilizada na produção destes revestimentos tem sido a codeposição eletroquímica, que consiste em incorporar partículas (adicionadas intencionalmente ao eletrólito) à matriz metálica durante o processo de eletrodeposição. Tal técnica tem sido objeto de investigação por algumas décadas, uma vez que o processo mais complexo que a eletrodeposição tradicional, pois as partículas do óxido devem ser mantidas suspensas em solução durante todo o processo de deposição.

Diante disso, vários autores propuseram modelos com o objetivo de explicar o fenômeno de codeposição de partículas inertes durante a formação de um depósito catódico durante a eletrodeposição, relatando os principais parâmetros que afetam o processo de deposição dessas partículas, (OLIVEIRA ; PINHEIRO, 2004), tais como Guglielmi, 1972 e Celis; Roos e Buelens, 1987.

Nesta dissertação foram produzidos revestimentos compósitos com matriz metálica de cobre e incorporação de partículas de óxido de alumínio, como γ - Al_2O_3 e Boehmita, $\text{AlO}(\text{OH})$, por exemplo, afim de contribuir para a melhor compreensão dos processos de eletrodeposição destes revestimentos a partir das condições de deposição selecionadas e, com isso, verificar os parâmetros que influenciam diretamente no processo de codeposição de partículas de óxido de alumínio em matriz de cobre.

No capítulo “Revisão Bibliográfica” será apresentado um breve estudo bibliográfico sobre materiais compósitos, e mais especificamente, revestimentos funcionais compósitos além de discutir os modelos de codeposição existentes na literatura e os parâmetros que influenciam no processo de codeposição. No capítulo “Materiais e Métodos”, as metodologias utilizadas para a produção e caracterização dos revestimentos serão apresentadas, enquanto que no capítulo “Resultados e Discussão” serão descritos os resultados alcançados através dos experimentos realizados, bem como a discussão dos mesmos. Posteriormente, as conclusões obtidas a partir da análise e discussão dos resultados serão apresentadas, assim como as referências bibliográficas utilizadas na dissertação.

OBJETIVOS

Objetivos Gerais

Produção e caracterização de revestimentos compósitos de Cu/óxido de alumínio, produzidos por codeposição eletroquímica, com resistência à corrosão.

Objetivos Específicos

- Avaliar diferentes condições (meio eletrolítico, agitação e tempo de agitação prévia) para a produção dos revestimentos, possibilitar a maior incorporação das partículas de óxido de alumínio;
- Verificar os parâmetros que influenciam diretamente no processo de codeposição de partículas de óxido de alumínio em matriz de cobre;
- Otimizar os parâmetros de deposição dos revestimentos funcionais compósitos;
- Caracterizar eletroquímica e morfologicamente os revestimentos produzidos a fim de obter revestimentos com elevada resistência aos processos de corrosão.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Materiais Compósitos

Os compósitos são materiais projetados de modo a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais de naturezas diferentes possuindo também propriedades diferentes (ERAUZKIN, 1997, ADAMIAN, 2009). Em uma concepção mais genérica, considera-se um compósito como sendo um material multicomponente, em que exhibe proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes (ADAMIAN, 2009).

A ideia de materiais compósitos não é recente, existindo uma infinidade de compósitos na natureza, e baseada nestes, uma intensa pesquisa na área de materiais compósitos não naturais foi desenvolvida (CHAWLA, 1987). Tem-se como exemplos de compósitos naturais a madeira, constituída de fibras de celulose longas e flexíveis, envoltas e mantidas unidas por um material chamado lignina e o osso, que é um compósito de uma substância macia, o colágeno, e do mineral duro e quebradiço, a apatita (ADAMIAN, 2009). É válido ressaltar, que esta dissertação se atem a compósito como um material multifásico, produzido intencionalmente, ao contrário de outro que ocorra naturalmente, como os exemplos citados anteriormente.

Estes materiais multifásicos, denominados compósitos, podem ser produzidos a partir de uma combinação entre materiais que possuam propriedades diferentes e sejam insolúveis entre si. Neste caso as características específicas esperadas do material compósito devem ser superiores àquelas dos materiais originais. (ROSSI, 1998).

Os materiais combinados para a produção dos compósitos podem ser de mesma classe, como por exemplo, dois metais, ou de diferentes classes, como vidro e plástico (KELLY, 1993). Estes materiais devem ser física e/ou quimicamente distintos, arrançados ou distribuídos de maneira conveniente, a fim de alcançar a função particular desejada (CHAWLA, 1987). Em muitos casos, o termo compósito está relacionado especificamente à combinação de fibras muito resistentes e muito rígidas com matrizes mais fracas (KELLY, 1993).

A maioria dos materiais compósitos são constituídos por duas fases, ou materiais distintos. Nesse caso, a fase que se apresenta em maior proporção sendo contínua e envolve os elementos da outra fase, atua como matriz do compósito.

Enquanto que a segunda fase é conhecida como fase dispersa ou reforço, sendo constituída de partículas muito pequenas da ordem de $0,1 \mu\text{m}$ e mais frequentemente de natureza fibrosa (DAS *et al.*, 1997, ADAMIAN, 2009). A Figura 1 mostra um esquema genérico de material compósito constituído por duas fases, a matriz e o reforço.

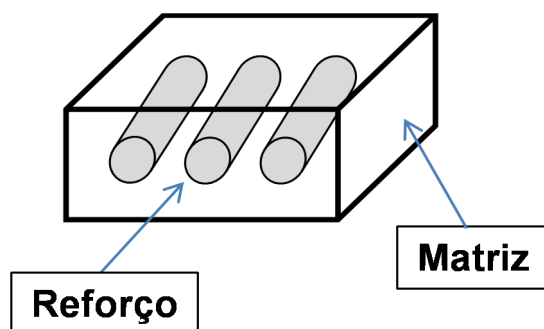


Figura 1: Esquema genérico de material compósito constituído por duas fases: matriz e reforço.

Em geral, o objetivo da matriz é proteger o reforço do ambiente externo, evitando que o material disperso entre em contato com meios ácidos ou corrosivos; manter o reforço em seu lugar e transferir a tensão para o reforço. A rigidez e resistência são propriedades oriundas do reforço, o qual pode ser formado por fibras ou partículas (ADAMIAN, 2009).

O material reforço pode ser particulado (partículas grandes ou dispersas), fibrosos (fibras longas ou curtas) ou estruturais (laminados) (ADAMIAN, 2009; CALLISTER, 2002). A Figura 2 ilustra a representação esquemática de três tipos de estrutura de compósitos.

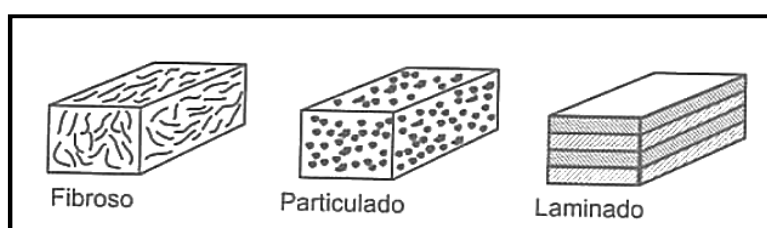


Figura 2: Representação esquemática de três tipos de estrutura dos compósitos. (ADAMIAN, 2009).

Dessa maneira, têm-se as combinações entre os distintos materiais, metálicos, cerâmicos e poliméricos, que levam a um material compósito que deva satisfazer às necessidades específicas em termos de peso, rigidez e resistência, por exemplo, unindo características típicas de uma determinada matriz àquelas do

material de reforço (MISRA; GIBALA, 2000). A Figura 3 apresenta uma representação esquemática dos três grupos de materiais e suas possíveis combinações para a produção dos materiais compósitos.

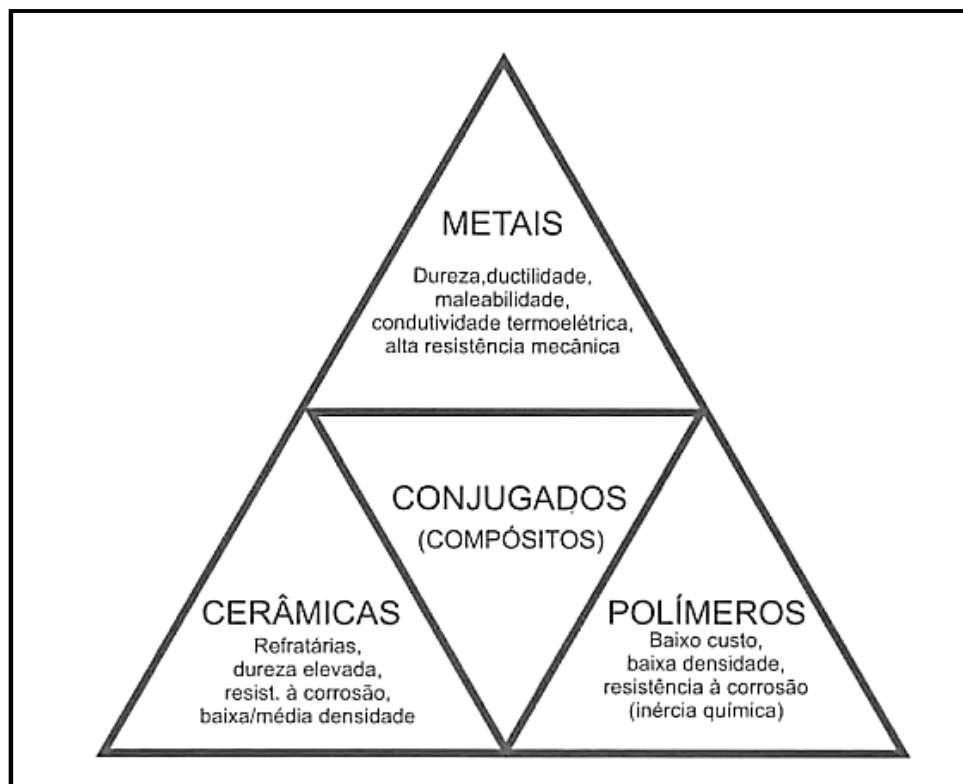


Figura 3: Representação esquemática das combinações de materiais para a produção dos materiais compósitos (ADAMIAN, 2009).

A origem do desenvolvimento acentuado dos materiais compósitos está ligada às indústrias aeronáuticas e aeroespaciais, que necessitavam cada vez mais de materiais mais leves, resistentes a várias condições de trabalho, onde são exigidas ótimas propriedades mecânicas, a altas temperaturas, muitas vezes aliadas à resistência à corrosão, tenacidade e outros parâmetros (CHAWLA, 1987; BACON, 1989; RACK, 1990; ADAMIAN, 2009; CALLISTER, 2002). Nas décadas de 1980 e 1990, o uso de compósitos tornou-se muito comum para melhorar o desempenho de veículos espaciais e aviões militares. (VENTURA, 2009).

Materiais compósitos em geral tem sido alvo de intensas investigações nos últimos anos. Os compósitos mais estudados nas décadas de 1970 e 1980 foram aqueles de matriz polimérica. Com o passar do tempo, essa ideia evoluiu, para os compósitos de matriz metálica e cerâmica, os quais têm sido alvo de muitas pesquisas devido à possibilidade de serem usados em altas temperaturas (VENTURA, 2009).

Devido à necessidade de ductilidade, os polímeros e os metais são os mais abundantemente utilizados como materiais de matriz. Os metais mais usados são alumínio, titânio e magnésio, em sua forma comercial ou como ligas. Já os polímeros, sejam eles termoplásticos ou termorrígidos, tornaram-se os materiais mais utilizados para matriz, devido às suas propriedades e facilidade de fabricação (ADAMIAN, 2009).

1.1.1 Classificação dos Materiais Compósitos

Os compósitos são definidos com relação aos tipos de matrizes que apresentam e são classificados em três tipos:

1.1.1.1 Materiais Compósitos de Matriz Cerâmica – CMC (da sigla em inglês *Composite Material Ceramic*)

As principais características encontradas nos materiais cerâmicos são os elevados valores de dureza e resistência à compressão frente aos materiais poliméricos e metálicos. A falta de tenacidade é a principal causa de seus defeitos, apesar de suportar elevadas cargas de tensões. No entanto, quando falham, sua ruptura é catastrófica (ERAUZKIN, 1997).

Os materiais de reforço utilizados são de diversas formas, partículas, *whiskers*¹, fibras contínuas e descontínuas, tais como carbetos de silício, alumina e silicatos de boro, entre outras. As matrizes cerâmicas são compostas por variados tipos de óxidos como, por exemplo, alumina e óxido de magnésio, silicatos, carbetos e nitretos como, silício e zircônia (VENTURA, 2009; ADAMIAN, 2009).

Os processos de fabricação empregam geralmente a metalurgia do pó tradicional (compactação e sinterização) ou infiltração de vapor químico (HARRIS, 1986, ADAMIAN, 2009; CALLISTER, 2002).

O CMC mais comum é o concreto, usado na construção civil, onde se tem uma matriz de silicato reforçada por partículas (pedras) e/ou fibras metálicas, o vergalhão (MOURISCO, 1995). Os CMCs têm grandes aplicações tanto no setor aeronáutico e aeroespacial tais como em helicópteros, mísseis e foguetes, quanto

¹ *Whiskers* são cristais muito finos, com grande relação comprimento/diâmetro, alto grau de perfeição cristalina, o que acarreta uma excepcional resistência mecânica. No entanto, eles são de difícil incorporação na matriz e isto limita seu emprego. Os *whiskers* incluem grafita, carbetos de silício, nitreto de silício e alumina (ADAMIAN, 2009).

em aplicações básicas, como instrumentos de corte, peças estruturais, motores e fins energéticos (ADAMIAN, 2009; VENTURA, 2009; CALLISTER, 2002).

1.1.1.2 Materiais Compósitos de Matriz Polimérica – PMC (da sigla em inglês *Polimeric Material Composite*)

Esses materiais tiveram um grande desenvolvimento nos anos de 1970 e 1980 devido às facilidades de fabricação, baixas densidades e elevadas resistências mecânicas. Inicialmente com finalidades aeroespaciais, estes compósitos se popularizaram e foram rapidamente incorporados pelos mais diversos ramos da indústria pelo fato de serem menos dispendiosos e apesar de não manterem o mesmo nível de rigidez dos materiais metálicos a elevadas temperaturas, eles passaram a substituir os mesmos em numerosas aplicações, por conseguir manter propriedades mecânicas aceitáveis nessas temperaturas (MOURISCO, 1995).

Esta classe de material compósito apresenta propriedades mecânicas vantajosas à temperatura ambiente, baixo peso, assim como processos de fabricação mais simples e com custo reduzido. Dessa maneira, o desenvolvimento desses materiais cresceu rapidamente (VENTURA, 2009).

Os principais reforços utilizados são fibras sintéticas tais como vidro e aramida (ou poliamida aromática e carbono). As fibras de vidro são o reforço mais utilizado por conta de seu custo, e são aplicadas a fim de se obter compósitos estruturais e componentes moldados (SANTOS, 2006).

Os processos de fabricação empregados são moldagem por injeção, moldagem por transferência de resina, moldagem por compressão, entre outros (ADAMIAN, 2009).

Os PMCs são muito utilizados em automóveis de competição, onde se destacam as fibras de carbono nas células em que necessita de elevado grau de proteção ao piloto. As fibras de carbono com resina estervinílica são utilizadas no setor aeroespacial, em equipamentos médicos e confecção de próteses (SANTOS, 2006).

Os compósitos reforçados com fibras de vidro são utilizados desde as indústrias de setor esportivo até o setor aeroespacial, em tanques e vasos de pressão na indústria química. Já os compósitos de fibra de boro com matriz epóxi

são largamente usados tanto em artigos esportivos como em componentes de aeronaves (REZENDE; BOTELHO, 2000; ADAMIAN, 2009).

1.1.1.3 Materiais Compósitos de Matriz Metálica – MMC (da sigla em inglês Metallic Material Composite)

O desenvolvimento dos compósitos de matriz metálica (MMC) iniciou-se nos anos de 1960 e 1970 com a produção de fibras de boro e carbeto de silício para reforçar metais leves e, particularmente, ligas de alumínio (DENÍCULI, 1999).

Esses materiais podem ser utilizados à temperaturas mais elevadas uma vez que possuem melhor rigidez e resistência mecânica, baixo coeficiente de expansão térmica, maior resistência à compressão e ao cisalhamento que os metais que atuam como base (PANZERA, 2007).

A ideia básica desses materiais é combinar a excelente ductilidade e conformabilidade da matriz metálica com a elevada resistência dos materiais de reforço, seja para promover maior dureza às estruturas metálicas, ou para conferir leveza às estruturas utilizadas na indústria aeronáutica e aeroespacial (MISHRA *et al.*, 1999; BUFFIERE *et al.*, 1999; ASTHANA, 1998).

Os reforços mais usados nestes materiais são nas formas de *whiskers*, fibras curtas e longas e partículas cerâmicas. As matrizes mais utilizadas são constituídas de alumínio, titânio, magnésio e cobre. Fibras de carbeto boro e grafita, assim como partículas de alumina, carbeto de tungstênio e silício são amplamente utilizados como reforço (CHAWLA, 1987, ADAMIAN, 2009).

Alguns compósitos de matriz metálica já são utilizados há alguns anos, principalmente em ferramentas de corte, os chamados *cermets*, com reforço formado de partículas de carbeto de tungstênio ou titânio, imersos em uma matriz metálica de cobalto ou níquel. Por outro lado, compósitos de fibras contínuas oferecem alta resistência e rigidez em altas temperaturas (ADAMIAN, 2009).

Compósitos de matriz de liga de titânio reforçado com carbeto de silício, são populares devido à possibilidade de aplicação em temperaturas de até 800 °C, no entanto, os compósitos de matriz de alumínio tem se destacado por possuírem elevadas razões resistência/densidade (resistência específica) em temperaturas de até 1000 °C (PANZERA, 2007; ADAMIAN, 2009).

Os MMCs são muito utilizados no setor aeroespacial e na aeronáutica, como estruturas espaciais, aviões, antenas, trem de aterrissagem, no setor automotivo, blocos, chassis, no setor elétrico, contatos elétricos e cabos, setor médico, como próteses e cadeiras de rodas. No setor esportivo eles também têm largas aplicações assim como na indústria têxtil (ADAMIAN, 2009).

Os materiais compósitos podem ser produzidos por uma variedade de técnicas, como compressão e sinterização de pó, infiltração do metal entre as fibras, aspersão de plasma da matriz seguida de compressão, deposição à vácuo da matriz e eletrodeposição, no caso de revestimentos (ADAMIAN, 2009; CALLISTER, 2002).

Além dos materiais compósitos utilizados principalmente como materiais estruturais, tanto em aviação como nos transportes terrestres e na construção civil, existe uma variedade de materiais revestidos. Nestes materiais existe um material de base caracterizado como material estrutural, enquanto que o outro aparece na forma de um revestimento (ou recobrimento) e é caracterizado como material funcional (ADAMIAN, 2009).

1.2 Revestimentos Funcionais

Um material funcional tem como objetivo principal satisfazer a uma propriedade particular seja óptica, eletrônica, mecânica ou magnética. Tais materiais constituem a base dos dispositivos ou dos mecanismos técnicos, e por consequência, o desenvolvimento de um novo material funcional leva a criação de um novo produto (ADAMIAN, 2009; CALLISTER, 2002).

Um revestimento funcional é geralmente utilizado para modificar a superfície do material que age como substrato conferindo-lhe melhores propriedades que as do próprio substrato e permitindo maiores aplicações além daquelas usuais em função de suas próprias características (ONICIU; MURESAN, 1991).

Os revestimentos funcionais podem ser de natureza cerâmica, polimérica ou metálica. Possuem além das propriedades de um revestimento clássico, ou seja, decoração e proteção, uma funcionalidade adicional. Esta funcionalidade adicional que é conferida ao material estrutural, pode ser de diversos tipos (como proteção contra a corrosão, melhor resistência ao desgaste por abrasão, isolamento térmico ou elétrico) e dependem da real aplicação do conjunto revestimento/substrato. (ADAMIAN, 2009).

Atualmente existem várias técnicas de deposição de revestimentos as quais são de grande importância na fabricação dos diversos dispositivos e nas diversas tecnologias de microeletrônica. Normalmente, o que se busca no estudo e na implementação dessas técnicas é atingir melhores características tais como melhor uniformidade, boa reprodutividade, alta adesão, alta taxa de deposição, baixa rugosidade e baixo custo (FUNDO, 2007; LENCINA *et al.*, 2007).

Os revestimentos funcionais podem ser obtidos por diversos processos, dentre eles estão processos de deposição física/ou química em fase vapor, deposição eletroquímica, redução química ou *electroless*, molhamento ou *dip coating*, rotação ou *spin coating* e eletrodeposição.

1.2.1 Métodos de Produção de Revestimentos Funcionais

1.2.1.1 Deposição Química em fase vapor – CVD (da sigla em inglês *Chemical Vapour Deposition*)

No processo de deposição química em fase vapor, um composto volátil do material a depositar (metálico, cerâmico ou polimérico), é posto em contato com outro gás inerte em determinada quantidade e com fluxo controlado em uma câmara de reação. Os gases se difundem até a superfície do substrato, e os reagentes são adsorvidos na superfície do substrato o qual receberá o revestimento, de modo a provocar uma reação química formando o filme. Os subprodutos da reação são desorvidos e removidos da câmara. A energia necessária para a reação pode ser provida por diferentes fontes como calor e fótons, no entanto a energia térmica é a mais utilizada (HASHIMOTO, 2008).

Embora seja desejável que a reação química ocorra apenas na superfície da peça, ou pelo menos perto dela, normalmente ela pode ocorrer também na fase gasosa. A reação homogênea produz partículas que se introduzem no filme resultando em pouca aderência, baixa densidade e alta concentração de defeitos (ROUXINOL, 2003).

Exemplos deste tipo de técnica de revestimento são a Deposição Química em Fase Vapor (CVD) e a Deposição Química em Vapor Assistida por Plasma (PECVD – da sigla em inglês *Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition*) (HASHIMOTO, 2008; ROUXINOL, 2003).

1.2.1.2 Deposição Física em Fase Vapor - PVD (da sigla em inglês *Physical Vapour Deposition*)

Os processos de deposição física em fase vapor utilizam técnicas que permitem produzir um revestimento sob uma pressão reduzida e a uma temperatura relativamente moderada (50 a 500 °C). O principal constituinte do material do revestimento, que pode ser metálico, cerâmico ou polimérico, encontra-se na forma sólida sendo vaporizado, ionizado e projetado sobre o substrato a ser revestido, que pode estar polarizado ou não após a reação com o gás ionizado. A natureza do gás depende do tipo de revestimento que se pretende obter (ROUXINOL, 2003; PROENÇA, 2007).

Exemplos desse tipo de técnica de revestimento são a Deposição Física em Fase Vapor (PVD), Deposição Iônica, Vaporização em Vácuo, a Pulverização Catódica e a Evaporação por Arco (HASHIMOTO, 2008; DAUDT, 2012).

1.2.1.3 Redução Química – *Electroless*

Neste tipo de processo, chamado de deposição química ou *electroless*, o metal é reduzido espontaneamente a partir de seu estado iônico em solução através de um agente redutor químico sem nenhuma fonte externa de potencial ou corrente elétrica, levando à sua deposição na superfície do substrato. Esta reação pode ocorrer por dois mecanismos distintos (RIBEIRO, 2009, FISCHER, 2010):

- a) Por oxidação do metal que constitui o substrato, menos nobre que o metal do revestimento em solução, que se reduz. Assim que a superfície do substrato fica coberta pelo metal do revestimento, a reação espontaneamente cessa, sendo a espessura da camada depositada em geral, muito fina;
- b) Por oxidação de um redutor presente em solução, sendo que a redução se faz sobre uma superfície com propriedades catalíticas próprias ou adquiridas. Dependendo do metal do revestimento, a reação continua obtendo-se espessuras superiores ao caso anterior.

Uma das vantagens da técnica em relação às demais é devido ao baixo custo, menor exigência de equipamentos sofisticados, uniformidade dos revestimentos, possibilidade de revestir substratos não condutores. No entanto, os

revestimentos obtidos pela mesma são muito finos, menor ou igual a 1 μm (FUNDO, 2007; LENCINA *et al.*, 2007).

1.2.1.4 Técnica de Molhamento ou *Dip-coating*

A técnica de *dip-coating* consiste em mergulhar perpendicularmente um substrato dentro da solução contendo a substância constituinte do revestimento de interesse e depois retirá-lo da mesma. O processo de imersão e emersão deve apresentar velocidade controlada e sem nenhum tipo de vibração a fim de permitir uma deposição homogênea (MELO, 2001).

Alguns parâmetros na obtenção desses revestimentos são decisivos na espessura das camadas do filme, tais como a velocidade de imersão e emersão, ângulo de inclinação do substrato com relação à superfície do líquido, concentração e viscosidade da solução (POPIOLSKI, 2011).

A técnica *dip-coating* permite a deposição de mais de uma camada de deposição, desde que o filme esteja densificado em temperaturas elevadas. O processo pode ser repetido para aumentar a espessura do filme tanto na mesma solução ou em outras para depositar um material diferente. Esta técnica permite também a deposição de camadas de filmes nos dois lados do substrato, além de ser fácil e de baixo custo financeiro. Apresenta ainda a vantagem de obtenção de filmes com grandes dimensões, aproximadamente 10 – 12 m^2 (POPIOLSKI, 2011; MELO, 2001; RIBEIRO, 2009).

1.2.1.5 Técnica de Rotação ou *Spin Coating*

O método *Spin Coating* consiste em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que apresente um movimento de rotação. A evaporação dos solventes mais voláteis, no momento da deposição, permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados quando em contato com a umidade do ambiente (MELO, 2001).

Nesta técnica, a viscosidade da solução, tempo e velocidade de rotação são parâmetros importantes para a deposição de um filme estável e homogêneo (POPIOLSKI, 2011).

1.2.1.6 Eletrodeposição

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que ocorre na interface entre um material condutor (eletrodo) e uma solução condutora iônica (eletrólito). Esse processo é consequência da aplicação, por uma fonte externa, de um potencial elétrico e da consequente passagem da corrente elétrica através da interface eletrodo/eletrólito (MARTINS, 2009; LIMA, 2010; PAUNOVIC e SCHLESINGER, 2006).

Nas células eletrolíticas o catodo é chamado de eletrodo de trabalho, o qual receberá o revestimento enquanto que o anodo é o contra eletrodo. O contra eletrodo é constituído de um material inerte na faixa de potencial que se deseja trabalhar. Geralmente utiliza-se platina, para que não ocorra nenhuma reação com o contra eletrodo, mas sim para que ele sirva de superfície suporte para a ocorrência das reações redox (MARTINS, 2009; NECKEL, 2009).

O terceiro eletrodo é denominado de eletrodo de referência e tem como função permitir o monitoramento do potencial do eletrodo de trabalho e dessa forma, não pode sofrer alterações resultantes do fluxo de correntes significativas através dele (LIMA, 2010; NECKEL, 2009; SILVA Jr.; FILHO; SILVA, 2000; QUINTINO, 2003)

A principal vantagem dessa técnica é que se consegue formar um revestimento fino (espessuras de até 40 μm) e relativamente livre de poros. É economicamente importante porque se consegue proteção adequada mesmo com uma camada fina, evitando-se excesso do metal eletrodepositado, o que em muitos casos dispendioso se comparado com outras técnicas anteriormente apresentadas (MARTINS, 2009). Os revestimentos eletroquímicos mais frequentes são os de níquel, cromo, cobre, zinco, estanho, latão, prata e cádmio (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006).

A técnica da eletrodeposição também possibilita a produção de revestimentos com segunda fase dispersa em uma matriz metálica. Essa segunda fase pode ser orgânica, inorgânica ou até mesmo metálica (MUSIANI, 2000).

1.3 Revestimentos Funcionais Compósitos

Os revestimentos constituídos por uma matriz metálica com incorporação de uma segunda fase seja ela polimérica, cerâmica ou mesmo metálica, são denominados de revestimentos compósitos (MALFATTI, 2000). Os materiais mais utilizados como segunda fase são Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , WC, SiC, poliestireno, talco, MoS_2 , nas formas particuladas, com tamanho variando entre a ordem de micrômetros e nanômetros (TUAWERI, WILCOX, 2006; WANG *et al.*, 1998; SABRI, SARABI, KONDELO, 2012).

O tipo de partícula a ser introduzida na matriz metálica depende das propriedades requeridas para aplicação e a elaboração dos compósitos visando à associação de propriedades da partícula e da matriz. Dessa forma, obtém-se um revestimento compósito com características distintas daquelas que seriam possíveis somente com a partícula ou com a matriz metálica (MUSIANI, 2000).

Revestimentos compósitos constituídos por partículas não metálicas ou fios dispersos numa matriz de metal podem proporcionar uma melhor resistência à corrosão, resistência ao desgaste, auto-lubrificação e estabilidade a alta temperatura, bem como um melhor desempenho como contatos elétricos e catalisadores, se comparados com o metal puro. (KHAN *et al.*, 2011).

Como visto anteriormente, existem vários métodos de produção de revestimentos de filmes finos e, portanto, algumas dessas técnicas são relatadas na literatura para a produção de revestimentos compósitos.

Sánchez *et al.* (2009) mostram o uso da técnica de *dip coating* para a produção de revestimentos compósitos, tais como a produção de filmes finos de óxido de zinco, revestimentos de hidroxiapatita, filmes macro porosos de óxido de titânio, membranas cerâmicas de zircônio entre outros. Enquanto que Yano e Pintaúde (2010) referem-se à técnica de deposição física a vapor (VPD) para a produção de revestimento intermetálico de níquel e alumínio com a adição de óxido de cério e metal cromo.

No entanto, uma das técnicas mais utilizadas para a produção de revestimentos compósitos é a técnica da codeposição eletroquímica que consiste em incorporar partículas condutoras, semicondutoras ou não condutoras (adicionadas intencionalmente ao eletrólito) à matriz metálica durante o processo de

eletrodeposição (OLIVEIRA e PINHEIRO, 2004; NOWAK *et al.*, 2000; STANKOVIC, GOJO, 1995).

Para que isso ocorra, é necessário que haja um bom conhecimento do processo e mecanismos que envolvem a codeposição metal/partícula. O principal fator a ser estudado deve ser a estabilização da suspensão das partículas que serão adicionadas a matriz metálica.

1.3.1 Estabilidade de Suspensões Particuladas

Uma dispersão de pós nanométricos adequada evita a presença de aglomerados fornecendo uma microestrutura homogênea que melhorariam as propriedades mecânicas dos corpos sinterizados. O controle das forças que levam à aglomeração das partículas é, portanto, essencial no processamento cerâmico (ORTEGA *et al.*, 2008).

As partículas em suspensão podem adquirir cargas elétricas na superfície quando em contato com o meio líquido. Esta carga superficial pode ter origem dependendo da natureza da partícula (condutora, semicondutora ou inerte) e do meio em que as mesmas se encontram, resultado de reações, como por exemplo, protonação e desprotonação (OLIVEIRA, DUALIBI, NÓBREGA, 2002).

As forças de van der Waals são as principais causadoras da aglomeração de partículas. Elas surgem da interação entre dipolos elétricos, permanentes ou induzidos presentes nas partículas. A interação entre dois dipolos individuais é fraca, porém o somatório de todas as componentes atrativas de todos os dipolos elétricos das partículas aumenta as forças de atração (PINHO, 2008; CERRUTTI, 2005).

A existência de carga na superfície da partícula afeta a distribuição de cargas na região interfacial partícula/líquido em que os íons com carga de sinal contrário (chamados de contra-íons) são atraídos em direção à superfície, enquanto que os íons com carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos (LIPPER, 2012). Essas cargas dão origem à dupla camada elétrica (EDL – da sigla em inglês *Electric Double Layer*), que se caracteriza por uma camada de íons, adsorvida sobre a partícula devido à atração eletrostática e uma segunda camada mais externa e difusa de contra íons, projetada para o meio da solução.

A Figura 4 mostra a representação esquemática do efeito da existência de carga elétrica positiva à superfície das partículas na distribuição dos íons em solução (PINHO, 2008; LIPPER, 2012).

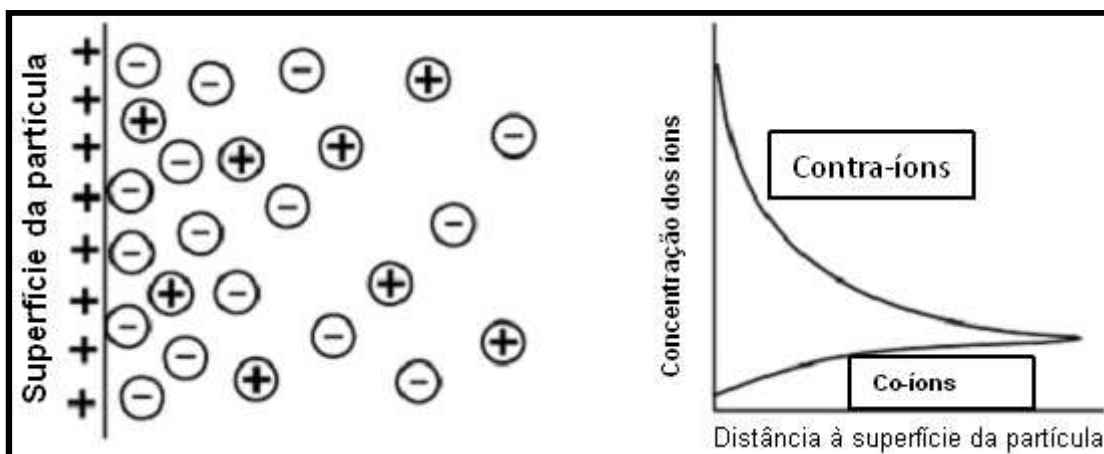


Figura 4: Representação esquemática do efeito da existência de carga elétrica positiva à superfície das partículas na distribuição dos íons em solução (Adaptado de PINHO, 2008).

Considera-se que a dupla camada elétrica (EDL) seja constituída por duas partes, na qual a região mais interna, de espessura δ , inclui íons fortemente ligados à superfície (camada de Stern). E a segunda camada, mais, externa (camada difusa), sendo a sua distribuição espacial determinada pelo balanço entre as forças eletrostáticas, que favorecem a presença de íons na superfície e a agitação térmica que favorece a sua dispersão no líquido, como mostra a Figura 5 (CERRUTTI, 2005; PINHO, 2008; LIPPER, 2012).

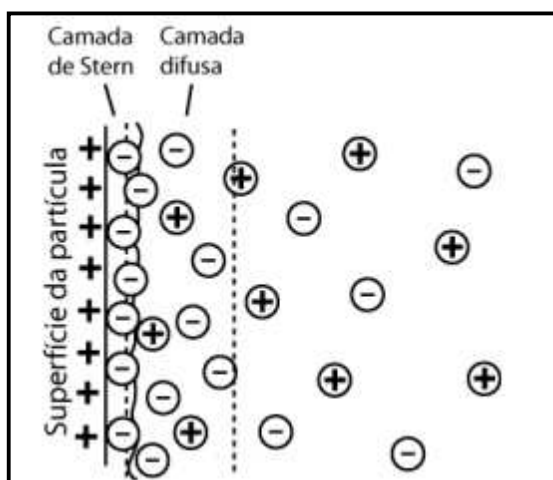


Figura 5: Representação esquemática da dupla camada elétrica (EDL) na proximidade de uma partícula com carga superficial positiva (Adaptado de PINHO, 2008).

A carga da superfície da partícula influencia a distribuição dos íons na solução. Essa distribuição desde a superfície da partícula até o interior da solução (meio de dispersão) gera diferentes potenciais. O potencial da interfase entre a superfície da partícula e o interior da solução do meio da dispersão diminui mais rapidamente à medida que aumenta a força iônica, porque a dupla camada de cargas que se forma ao redor da partícula é comprimida em direção à superfície pela concentração de íons da solução (OLIVEIRA, DUAILIBI, NÓBREGA, 2002).

Quando duas partículas se aproximam, a presença da dupla camada elétrica faz com que ocorra uma força repulsiva. Dependendo das condições da suspensão, esta força pode superar a atração das forças de van der Waals, sempre presentes, e estabilizar a suspensão. Para se obter uma boa dispersão de partículas, a fim de evitar a presença de aglomerados, as forças repulsivas devem exceder as forças atrativas (PINHO, 2008).

Existem duas formas de se evitar a ocorrência de aglomeração de pós muito finos. O primeiro deles é o aumento das cargas elétricas das partículas e o segundo, pela ação de dispersantes, que se adsorvem fortemente sobre as partículas em suspensão e formam barreiras repulsivas, eletrostáticas e/ou estéricas que superam as forças de atração entre as partículas (CERRUTTI, 2005).

Os mecanismos de estabilização de suspensões podem se originar basicamente através da estabilização eletrostática (formação de cargas elétricas na superfície das partículas), estérica (barreira física devido à adsorção de polímero neutro) e eletroestérica (combinação dos dois efeitos anteriores, por adsorção de polieletrólitos) (OLIVEIRA, DUAILIBI, NÓBREGA, 2002; LIPPER, 2012).

No mecanismo de estabilização eletrostática ocorre adsorção à superfície das partículas de moléculas com grupos ionizáveis, como por exemplo, citratos, fosfatos, sulfatos ou moléculas poliméricas, como poliacrilatos e polimetacrilatos. A carga superficial da partícula passa a ser também influenciada pela carga elétrica do polieletrólito adsorvente e a componente estérica pode variar significativamente dependendo da extensão da cadeia desse eletrólito.

Bund e Thiemig (2007) mostraram que os ânions sulfamato (pH 4,3) e pirofosfato (pH 9,5) se adsorviam às partículas de Al_2O_3 (com tamanho de 13 nm) e concluíram que em banhos alcalinos as partículas possuíam cargas negativas, enquanto que em banho ácido elas possuíam cargas positivas.

1.3.2 Potencial Zeta (ξ)

O aumento na carga superficial das partículas é avaliado pelo potencial zeta (ξ). Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados adquirem uma carga elétrica superficial quando estão em contato com um líquido. O potencial zeta é um indicador dessa carga e é importante nos estudos de química de superfície, visto que pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Portanto, sofre influência da concentração de sais na solução, pH e a concentração de surfactantes (CERRUTTI, 2010; LIPPER, 2012).

O potencial zeta é o potencial elétrico que existe através da interface de todos os sólidos e líquidos e representa a diferença de voltagem entre a superfície da camada difusa (íons neutralizantes em volta da partícula) e o resto do volume no qual a partícula encontra-se dispersa. Esse potencial pode ser utilizado como uma medida de estabilidade de uma dispersão, sendo melhor a dispersão, aquela que apresenta maior valor de ξ .

Quanto maior for o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

O uso do valor do potencial zeta medido é limitado porque vai variar com a natureza dos componentes da solução. Quando a força iônica é pequena, a energia resultante é de repulsão e atinge um valor máximo, denominado de barreira de energia, a uma distância próxima àquela em que se tem o plano de cisalhamento. Por isso, o potencial zeta pode fornecer informações sobre o grau de estabilidade de um sistema coloidal.

Por outro lado, quando a força iônica é grande, a energia resultante pode ser reduzida a ponto de eliminar a barreira de energia, de modo que as partículas podem se aproximar sem que haja repulsão entre elas (PINHO, 2008).

1.3.3 Mecanismos de Incorporação de Partículas Inertes na Rede Metálica por Codeposição Eletroquímica

Os estudos do mecanismo de codeposição têm demonstrado a importância e a influência dos cátions e ânions presentes no eletrólito, bem como os efeitos dos aditivos orgânicos e inorgânicos na incorporação de partículas em revestimentos compósitos. O processo de incorporação de partículas tem sido objeto de

investigação há alguns anos, uma vez que o material particulado deve ser mantido suspenso em solução durante todo o processo de deposição, fazendo com que o tipo de agitação seja fator determinante para obtenção desses materiais (GUGLIELMI, 1972; CELIS; ROOS; BUELENS, 1987; OLIVEIRA e PINHEIRO, 2004; MALFATTI, 2004; TUAWERI; WILCOX, 2006; ZHENG; AN, 2007; GHORBANI *et al.*; 2001). Diante disso, autores propuseram modelos com o objetivo de explicar o fenômeno de codeposição de partículas inertes durante a formação de um depósito catódico durante a eletrodeposição (OLIVEIRA e PINHEIRO, 2004).

A grande dificuldade de propor mecanismos para explicar a deposição de partículas inertes em matriz metálica, é a explicação física que justifique a dependência de alguns parâmetros que exercem influência direta no processo de deposição, tais como a densidade de corrente, concentração das partículas no banho, agitação da suspensão, pH, temperatura entre outros (GUGLIELMI, 1972; CELIS; ROOS; BUELENS, 1987; MALFATTI, 2004). Diante disso, a seguir, são apresentados dois modelos de codeposição de partículas inertes.

1.3.3.1 Modelo de Codeposição “Duas Etapas de Adsorção” – “Two-steps Adsorption (Guglielmi, 1972).

Segundo o autor, dois fenômenos diferentes devem ser levados em consideração para explicar a deposição de partículas: eletroforese e adsorção. Ambas as possibilidades podem suportar bons argumentos, mas também efetivas contradições (GUGLIELMI, 1972).

Um efeito eletroforético poderia explicar a dependência observada da densidade de corrente, mas algumas dificuldades para explicar, por exemplo, a dependência não linear da concentração. Em todo caso, objeções devem ser feitas contra a possibilidade de um efeito de eletroforese. Primeiro o fato de se ter um efeito eletroforético em um meio de força iônica elevada, como nos casos de banhos para eletrodeposição, e o fato de partículas inertes não possuírem carga (GUGLIELMI, 1972).

Por outro lado, suportar um mecanismo apenas em adsorção de partículas seria um erro, uma vez que um mecanismo de adsorção simples não poderia dar uma explicação satisfatória para a dependência observada na densidade de corrente (GUGLIELMI, 1972).

A fim de encontrar uma solução para a dificuldade de explicar um mecanismo de codeposição de partículas inertes, Guglielmi (1972) elaborou uma hipótese que fez uso dos dois mecanismos anteriormente descritos e, com isso, tentou eliminar as contradições existentes.

O modelo proposto pelo autor baseia-se em duas etapas consecutivas de adsorção. O primeiro passo é substancialmente de carácter físico e leva à produção de uma camada de partículas fracamente adsorvidas com uma cobertura bastante elevada. O segundo passo de adsorção é por um campo eléctrico auxiliar, portanto substancialmente de carácter electroquímico, e produz uma forte adsorção das partículas sobre o electrodo. As partículas fortemente adsorvidas são depois progressivamente recobertas pelo metal em crescimento.

Quanto ao significado físico das duas etapas de adsorção, pode-se inferir que no primeiro as partículas inertes são ainda revestidas por uma fina camada de íons e moléculas de solvente adsorvido, o que permite a interacção entre o electrodo e as partículas.

No segundo passo, o campo eléctrico existente na interface entre o substrato e as partículas, contribui para a detecção das mesmas, de modo a produzir um forte campo de adsorção. Há uma analogia evidente entre as duas fases de adsorção postuladas para as partículas e a adsorção de íons, respectivamente, nos planos do electrodo externo e interno de Helmholtz.

A Figura 6 mostra uma representação genérica do modelo proposto por Guglielmi (1972).

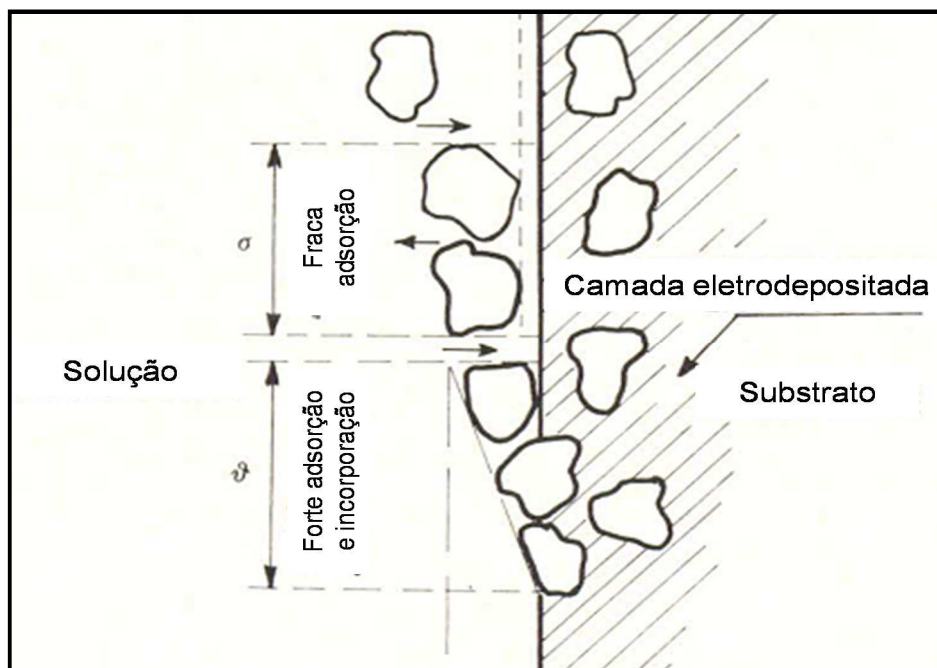


Figura 6: Representação esquemática dos diferentes estados da codeposição eletroquímica (Adaptado de Guglielmi, 1972).

Pode ser mostrado que o mecanismo postulado não é afetado pelas contradições acima mencionadas, e faz com que seja possível justificar tanto a densidade de corrente e a dependência da concentração não linear do processo de deposição.

No que se segue um tratamento quantitativo do modelo proposto é desenvolvido e submetido a uma verificação experimental. O autor utilizou uma solução com composição química apresentada na Tabela 1, partículas de TiO_2 com tamanho de $1\ \mu\text{m}$ e SiC com tamanho de $2\ \mu\text{m}$. Todos os depósitos foram obtidos em densidade de corrente igual a 2, 5 e $10\ \text{A/dm}^2$, e as análises foram realizadas por métodos gravimétricos.

Tabela 1: Composição química do banho utilizado para a produção de revestimentos de matriz de níquel com incorporação de partículas de TiO_2 e SiC (Adaptado de Guglielmi, 1972).

Reagentes	Concentração (g/L)
$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	400,0
NiCl_2	5,0
H_3BO_3	30,0
Surfactante	0,5

Parâmetros	Condições
pH	$4 \pm 0,2$
Temperatura	$50\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$

O autor verificou que a concentração de partículas fracamente adsorvidas é duas vezes maior que a concentração de partículas em suspensão, e que também suspensões muito diluídas, uma fração da superfície do eletrodo é arrastada, justificando assim a saturação prematura da superfície, indicada pelo primeiro passo do modelo. A concentração mais baixa de partículas fortemente adsorvidas, indicada pelo segundo passo do modelo, é relativamente lenta.

Os dados experimentais concordam bem com o mecanismo de codeposição proposto baseado em um processo de dois passos de adsorção. Neste modelo, a deposição de partículas inertes depende dos parâmetros de deposição tanto a densidade de corrente quanto a concentração de partículas no banho.

A forte dependência da concentração de partículas na solução durante a codeposição observada pelo autor pode ser justificada no presente modelo, uma vez que o comportamento das partículas depende estritamente da estrutura da camada de moléculas e íons adsorvidos em sua superfície e, indiretamente da composição da solução eletrolítica.

1.3.3.2 Modelo em 5 etapas de Codeposição de Partículas Inertes (Celis, Roos e Buelens, 1987).

A fundamentação do modelo de Guglielmi a vista de pesquisadores, comprova a solidez e a importância do tratamento matemático do eletrólito na codeposição. No entanto, algumas derivações e questões inexplicáveis acerca do modelo surgiram em torno da generalidade do modelo. Ao considerar os parâmetros da densidade de corrente e a concentração das partículas na solução como o único processo de controle, outros parâmetros de processos importantes são ignorados,

tais como hidrodinâmica, efeito de constituintes de banho e condições eletrolíticas como pH e temperatura do banho. O modelo de Guglielmi não permite a previsão de como esses parâmetros afetam a codeposição eletrolítica dessas partículas (CELIS; ROOS; BUELENS, 1987).

O mecanismo de codeposição eletrolítica de partículas inertes com metais proposto pelos autores é baseado em dois postulados fundamentais:

- (i) Uma camada adsorvida de espécies iônicas é criada em torno das partículas inertes no momento em que as partículas são adicionadas à solução ou durante o pré-tratamento dessas partículas em soluções iônicas e
- (ii) A redução de algumas dessas espécies iônicas adsorvidas é necessária para a incorporação de partículas na matriz metálica.

Dessa forma, a incorporação de partículas inertes em matriz metálica segue em cinco estágios propostos por Celis, Roos e Buelens (1972) e apresentados na Figura 7.

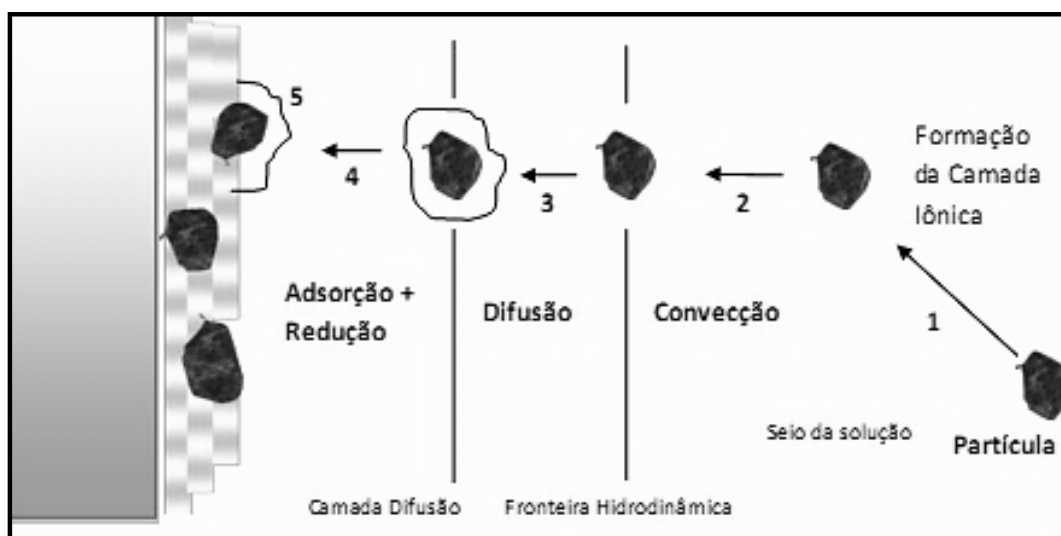


Figura 7: Modelo proposto por Celis, Roos e Buelens para descrever o modelo de incorporação de partículas em revestimentos compósitos (Adaptado de Celis, Roos e Buelens, 1987).

1. Ocorre a adsorção de íons e moléculas na superfície das partículas em suspensão no eletrólito.
2. As partículas são transferidas até a fronteira hidrodinâmica por convecção.
3. Ocorre a difusão das partículas através da camada de difusão do cátodo.
4. As partículas se adsorvem na superfície do depósito.

5. Ocorre o aprisionamento das partículas no depósito pela redução dos íons adsorvidos na superfície das mesmas e pelo crescimento da matriz metálica.

Para a construção do modelo assume-se que condições de estado estacionário existem, de modo que nem a concentração, a pressão, a temperatura, nem variações sobrepotenciais neles ocorrem durante o processo. Assume-se também que a superfície do catodo é uniformemente acessível para a solução de revestimento e para que as partículas inertes e que finalmente, uma suspensão homogênea de partículas na solução de revestimento é mantida (CELIS; ROOS; BUELENS, 1972).

Na camada de difusão os íons se movem em direção ao catodo e por difusão levam partículas inertes. Simultaneamente, certo número de íons é adsorvido. Uma vez na superfície do eletrodo, os íons são reduzidos para atender as demandas do processo de redução (CELIS; ROOS; BUELENS, 1972).

A formulação do presente modelo mostra que o processo depende de muitas variáveis das quais as mais importantes são a densidade de corrente ou sobrepotencial que influencia todos os parâmetros, exceto aqueles relacionados às partículas, a própria partícula com o seu peso próprio e a sua quantidade em suspensão e as condições hidrodinâmicas que influenciam o teor de partículas incorporadas e a probabilidade de ocorrer a codeposição (CELIS; ROOS; BUELENS, 1972).

Considerando a codeposição de partículas é preciso diferenciar a codeposição de partículas inertes e condutoras. Partículas condutoras são geralmente depositadas em maior quantidade do que as partículas inertes, e tendem a causar um crescimento dendrítico da matriz metálica. O modelo proposto pelos autores não inclui a condutividade das partículas como um parâmetro, contudo, se todos os parâmetros forem constantes, existe uma probabilidade grande da codeposição de partículas condutoras (CELIS; ROOS; BUELENS, 1972).

No que se segue um tratamento quantitativo do modelo proposto é desenvolvido e submetido a uma verificação experimental. Os autores utilizaram partículas de γ - Al_2O_3 com tamanho de $0,05 \mu\text{m}$. As soluções e condições dos experimentos realizados são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Composição química dos banhos utilizados para a produção de revestimentos de matriz de Cu com incorporação de partículas γ - Al_2O_3 (Adaptado de Celis, Roos e Buelens, 1987).

Reagentes	Concentração (g/L)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30
γ - Al_2O_3	20

Parâmetros	Condições
pH	0,3
Temperatura	20 °C
Agitação	400 rpm
Densidade de Corrente	2 A/dm ²
	10 A/dm ²

Tabela 3: Composição química dos banhos utilizados para a produção de revestimentos de matriz de Au com incorporação de partículas γ - Al_2O_3 (Adaptado de Celis, Roos e Buelens, 1987).

Reagentes	Concentração (g/L)
$\text{KAu}(\text{CN})_2$	10,3
γ - Al_2O_3	20

Parâmetros	Condições
pH	4
Temperatura	40 °C
Agitação	600 rpm
Densidade de Corrente	0,35 A/dm ²
	4,25 A/dm ²

O modelo verificado para as condições estudadas nas Tabelas 2 e 3, é válido para a codeposição de revestimentos compósitos de Cu/ γ - Al_2O_3 em banhos ácidos de sulfato e Au/ γ - Al_2O_3 em banhos a base de cianeto, e espera-se que seja válido para outros sistemas de revestimentos compósitos desde que ocorra a incorporação de partículas inertes (CELIS; ROOS; BUELENS, 1972).

1.3.4 Parâmetros que Influenciam na Codeposição de Partículas na Matriz Metálica

1.3.4.1 Concentração de Partículas em Solução

A taxa de incorporação, em volume, de partículas no depósito é uma função crescente da concentração de partículas em suspensão no eletrólito (MASCLAU, 1988; HOVESTAD; JANSSEN, 1995). Desse modo, este é um parâmetro muito

utilizado para controlar a quantidade de partículas no revestimento (MEDELIN, 2002; MALFATTI, 2004, MALFATTI, 2007).

Em vários estudos, porém, ficou evidenciado que esse aumento de partículas incorporadas não cresce infinitamente, mas sim até atingir um valor limite no revestimento (MALFATTI, 2004; TUAWERI, WILCOX, 2006; TAKASHI, MIYOSHI, HADA, 1994).

Ainda assim o número de partículas incorporadas por unidade de área do depósito evolui associado a um fenômeno de seletividade do tamanho das partículas em suspensão, como foi observado para revestimentos NiP-SiC em função do decréscimo do tamanho das partículas de SiC no eletrólito (MALFATTI, 2004; MALFATTI, 2007). O mesmo estudo mostrou, porém, que o aumento da concentração de partículas no eletrólito, pode acarretar em problemas relacionados com a homogeneização da suspensão.

Tuaweri e Wilcox (2006) na produção de revestimentos compósitos de Zn-SiO₂ de tamanho 2 µm e 20 nm, com adição de N,N dimetildodecilamina observou que existem duas tendências distintas de incorporação da SiO₂. Até a concentração de 100 g/L de partículas de sílica existe uma tendência em aumentar a quantidade de partícula incorporada. No entanto, para além desta concentração, o comportamento leva uma tendência crescente de incorporação, mas com uma resposta oscilante. Isto é provavelmente devido ao fato de que além desta concentração de partículas no banho (100 g/L), a mesma seja suficientemente elevada para induzir aglomeração localizada, o que poderia levar a desigual distribuição de partículas nos revestimentos.

Fustes, Gomes e Pereira (2008) verificaram a dependência da concentração de TiO₂ (diâmetro de 25 nm, com composição química de 80% anatase e 20% rutilo) em uma matriz de Zn em diferentes concentrações (0,5; 0,3 e 0,1 mol/dm³). Os autores observaram que o tamanho de grão da matriz metálica diminui com o aumento da quantidade de nanopartículas adicionadas ao banho. Este fato pode estar relacionado principalmente, a modificações na nucleação e crescimento dos cristais de zinco devido à presença dessas partículas. Resultados semelhantes foram obtidos para a deposição de níquel com adição de nanopartículas de SiC (FUSTES, GOMES, PEREIRA; 2008).

Zamblau, Varvara e Muresan (2011) investigaram a produção de revestimentos compósitos de matriz de cobre com incorporação de partículas de

SiO₂ com diâmetro de 10 nm e 99,5 % de pureza nas concentrações de 10 e 20 g/L, mantidas em suspensão por agitação magnética e constante de 200 rpm. Também foi avaliada a influência da adição de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB – da sigla em inglês *cetyltrimethylammonium bromide*) nas concentrações de 10⁻⁵ a 10⁻³ mol/L. Os autores concluíram que o aumento da concentração de partículas de SiO₂ no banho causava a diminuição no tamanho dos grãos do revestimento, enquanto que o decréscimo da concentração tinha efeito contrário. Esta conclusão estaria de acordo com a literatura, a qual atribui este efeito de refinamento do grão, às propriedades das nanopartículas em fornecer mais sítios de nucleação e consequentemente retardar o crescimento do cristal.

1.3.4.2 Densidade de Corrente

Depois da concentração de partículas em suspensão, a densidade de corrente é certamente o parâmetro com maior evidência de efeito na incorporação de partículas e este tem sido objeto de estudo de vários autores. Lavanant (1991) *apud* Malfatti (2000), observou que para partículas com tamanho maior que 3 µm, o aumento da densidade de corrente propiciava o aumento dessa incorporação. No entanto, para partículas menores ele observou o decréscimo linear do percentual em relação ao logaritmo da densidade de corrente.

Stankovic e Gojo (1996) estudaram a produção de revestimentos compósitos com matriz de cobre a partir de uma solução de CuSO₄ 0,5 mol/L com adição de partículas de α-Al₂O₃ com diâmetro de 0,3 µm. Os autores observaram que a maior quantidade de Al₂O₃ incorporada ocorreu na menor densidade de corrente (entre 1 e 2 A/dm²), enquanto que fora dessa faixa o teor de partículas incorporadas diminuía significativamente. Esta dependência entre o teor de nanopartículas e a densidade de corrente é explicada por uma mudança no mecanismo o qual as partículas são capturadas.

Os mesmos autores também mostraram que o aumento do teor das partículas nos revestimentos em função do aumento da densidade de corrente, ocorre na região em que a redução de íons metálicos ocorre sob controle de transferência de carga e onde a redução de cátions adsorvidos na alumina é o passo determinante da taxa de deposição. Uma vez que a redução de íons metálicos ocorre sob controle de difusão (para densidade de corrente superiores a 2 A/dm² e dadas as condições

hidrodinâmicas não mencionadas) a codeposição de partículas de alumina diminui gradualmente com o aumento da densidade de corrente. O processo de codeposição também depende da concentração da partícula no banho, como visto no *item 2.3.4.1*.

Tuaweri e Wilcox (2006) observaram que o aumento da densidade de corrente causava inicialmente uma diminuição na taxa de incorporação das partículas de SiO_2 em ambos os tamanhos utilizados (2 μm e 20 nm). No entanto, em densidades de corrente em torno de 30 A/dm^2 , ocorreu um aumento na taxa de SiO_2 no tamanho de 2 μm incorporada. A literatura reporta que o comportamento de incorporação de partículas, como função da densidade de corrente, pode ser dividido em 4 regiões: inicialmente uma região onde a incorporação aumenta rapidamente atingindo um valor máximo, seguido por uma diminuição acentuada na incorporação. Uma terceira região onde a incorporação é bastante constante seguida de outra queda com transporte de massa limitado.

As regiões em que a incorporação aumenta ou diminui acentuadamente com a densidade de corrente são sensíveis ao tamanho da partícula. Algumas explicações são sugeridas para este comportamento de deposição. Reporta-se que até a densidade de corrente máxima, onde ocorre a codeposição, o processo é controlado pela transferência de massa. Em outros casos, diz-se que o processo é controlado por adsorção de partículas, onde um aumento na densidade de corrente resulta na deposição mais rápida da matriz metálica e menos partículas são incorporadas no revestimento (TUAWERI, WILCOX, 2006).

A literatura reporta a relação entre a densidade de corrente e a microestrutura do revestimento compósito produzido e conseqüentemente sua resistência à corrosão.

Bund e Thiemig (2007) investigaram a produção de revestimentos compósitos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com partículas de alumina no tamanho de 13 nm em banho ácido à base de sulfamato (pH 4,3) e banho básico à base de pirofosfato de níquel (pH 9,5). Os autores observaram que em elevados valores de densidade de corrente 10 A/dm^2 , para o banho ácido, a codeposição de partículas de Al_2O_3 causava um refinamento na microestrutura do revestimento se comparado com o tamanho dos grãos no filme do metal puro. No entanto, no banho básico à base de pirofosfato tanto os revestimentos de metal puro e o nanocompósito apresentaram estrutura regular com

grãos relativamente finos. Este fato foi relacionado à mudança da microestrutura da matriz de níquel.

Lekka *et al.* (2011) produziram revestimentos compósitos de matriz de cobre e partículas de β -SiC (concentração de 20 g/L) com tamanhos entre 1 e 3 μm adicionadas ao banho eletrolítico. Essas partículas eram dispersas por 30 minutos em ultrassom e mantidas em suspensão por agitação magnética sob velocidade constante de 300 rpm durante a deposição. Os autores utilizaram banhos de pirofosfato de cobre e potássio, com concentração de 70 e 250 g/L, respectivamente, acrescido de 3,75 mL de hidróxido de amônio 30 %v/v. O pH foi ajustado com hidróxido de amônio e ácido pirofosfórico para 8 – 9 e a temperatura de trabalho foi de 50 °C. Os depósitos foram produzidos sob corrente contínua e pulsada, na frequência de 0,01; 0,1; 1 e 10 Hz.

Os autores observaram que os revestimentos com incorporação de partículas de β -SiC sob corrente contínua apresentaram grãos mais refinados, se comparados ao revestimento de cobre. Por outro lado, levou à formação de lacunas entre as partículas incorporadas e a matriz do metal, o que influenciou nas propriedades anticorrosivas, comprovadas pelos ensaios de corrosão dos revestimentos em solução de Na_2SO_4 (0,5 mol/L e pH igual a 2). Estes revestimentos apresentaram menor resistência à corrosão tanto de maneira uniforme quanto localizada, se comparados aos revestimentos do metal puro. No entanto, os revestimentos produzidos sob corrente pulsada apresentaram microestrutura dos depósitos mais compacta e como consequência, apresentaram resistência à corrosão uniforme, similar ao cobre puro, e maior que os revestimentos produzidos sob corrente contínua (LEKKA *et al.*, 2011).

1.3.4.3 Influência da Agitação do Banho

A agitação do eletrólito possui um papel importante na codeposição de partículas, uma vez que as mantém em suspensão, o que promove uma dispersão homogênea evitando assim a sedimentação das mesmas. Além disso, comanda a frequência de colisão entre a partícula e o catodo devendo por esse motivo ser otimizada a fim de evitar a remoção das partículas que já estão em fase de adsorção no catodo. Finalmente, influencia em como as partículas entrarão em contato com o

catodo, bem como no tempo que as mesmas ficarão adsorvidas. (MASCLAR, 1988 *apud* BATTISTI, 2011; MALFATTI, 2004).

Wu *et al.*(2004) estudaram a incorporação de partículas de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ em uma matriz composta por cobalto e níquel. As partículas com tamanho de 0,5 μm e concentrações variadas entre 20 e 140 g/L eram adicionadas a uma solução de 200 – 300 g/L de sulfamato de cobalto, 300 – 350 g/L de sulfamato de níquel e 20 mL de metanamida. As partículas eram mantidas suspensas em solução sob agitação magnética variando entre 40 e 160 rpm e temperatura do banho entre 50 e 60 °C. O pH da solução variou entre 3 e 5.

Os autores verificaram que a fração de volume de partículas de Al_2O_3 no revestimento compósito, doravante denominado V_p , aumentava com a velocidade de agitação e atingia um valor máximo à velocidade de 100 rpm (aproximadamente 8%), sofrendo redução com o contínuo aumento da velocidade de agitação. O comportamento da codeposição de partículas de Al_2O_3 em ligas de Co-Ni é aparentemente controlado por transferência de partícula quando a velocidade de agitação é menor que 100 rpm. Outra razão seria que possivelmente o aumento da velocidade de agitação da suspensão também pode desalojar e, conseqüentemente, arrastar as partículas de Al_2O_3 espontaneamente adsorvidas sobre a superfície do catodo, causando uma redução na codeposição.

Em geral, se a agitação do banho é lenta, a velocidade de agitação impede que as partículas sejam dispersas completamente e, portanto precipitem. Por outro lado, se a agitação é excessivamente rápida, as partículas não possuem tempo suficiente para serem agregadas à superfície do substrato e resulta na baixa incorporação das partículas (TUAWERI; WILCOX, 2006).

Quando a quantidade de partículas transportada é muito grande para ser aprisionada pelo crescimento da matriz, as partículas livres (aquelas que ainda não foram adsorvidas ou incorporadas, por exemplo), colidem com as partículas que estão chegando ao catodo. Estas colisões resultam em um decréscimo na taxa de incorporação (TUAWERI; WILCOX, 2006).

Muller *et al.* (2002) *apud* Tuaweri e Wilcox (2006), reportam que na utilização do eletrodo rotatório (RDE – da sigla em inglês *Rotating Disk Electrode*) a baixa rotação acelera o fluxo do fluido e não é capaz de transportar todas as partículas para o catodo. No entanto, quando a velocidade de rotação é elevada, a taxa de remoção de partículas torna-se melhor na fixação das mesmas no eletrodo.

1.3.4.4 Composição do Banho Eletrolítico

Como em todo processo de produção de revestimentos por eletrodeposição, a produção de revestimentos compósitos por essa técnica também é influenciada pela composição do banho eletrolítico.

Wu *et al.* (2004) analisaram a eletrodeposição de revestimentos compósitos de Co – Ni/ α – Al_2O_3 (tamanho 0,5 μm e concentração variando entre 20 – 140 g/L) em uma solução de $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 200 – 300 g/L, $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 300 – 350 g/L e 20 mL de CH_3NO em pH variando entre 3 e 5. A fim de minimizar a aglomeração das partículas em suspensão, as mesmas foram tratadas previamente com ultrassom. Durante a deposição as partículas foram mantidas em suspensão através de agitação magnética com velocidade entre 40 e 160 rpm e temperatura variando entre 50 e 60 °C.

Os autores verificaram que a fração do volume de partículas de Al_2O_3 no revestimento compósito aumenta à medida que aumenta a concentração de cobalto no banho. Isto pode ocorrer pelo fato da codeposição de alumina ser promovida pela adsorção de cobalto em sua superfície, o que torna a superfície das partículas positivas e por isso depositando mais facilmente.

Fustes, Gomes e Pereira (2008), anteriormente citado no *item 2.3.4.1*, observaram que para soluções mais concentradas no íon metálico, o tamanho do grão na matriz metálica é praticamente independente da concentração das partículas de TiO_2 , embora um pequeno aumento seja observado no tamanho do grão nas matrizes preparadas na presença da maior concentração de TiO_2 (0,5 mol/dm³).

No entanto, para as soluções mais diluídas (0,1 mol/dm³), a dependência entre o tamanho do grão da matriz metálica e a concentração de TiO_2 no banho é observada. O tamanho do grão diminui com o aumento da quantidade de nanopartículas. Este fato pode, sobretudo, ser explicado a partir de modificações no crescimento e nucleação dos cristais de zinco devido à concentração dos íons metálicos e da presença das partículas semicondutoras. Para soluções mais diluídas, a evolução de hidrogênio e a presença de partículas devem promover um efeito prejudicial no crescimento do cristal, conduzindo a grãos menores na matriz de zinco.

1.3.4.5 Tamanho das Partículas a Serem Incorporadas

Alguns estudos mencionam a influência do tamanho da partícula na homogeneidade da suspensão particulada e na taxa de incorporação à matriz metálica. Lavanant *apud* Malfatti (2004), por exemplo, observou que para partículas de SiC, o aumento do tamanho da partícula entre 0,1 e 3 μm causou um aumento da taxa de incorporação.

Tuawery e Wilcox (2006) observaram que a adição de N,N dimetildodecilamina aos banhos contendo partículas de SiO_2 com tamanho de 20 nm não causou nenhum aumento significativo na taxa de incorporação, visto que o teor máximo obtido, tanto em presença da amina quanto na ausência foi de 5 % m/m. No entanto, para as partículas com tamanho de 2 μm com a adição do surfactante a taxa de incorporação foi de aproximadamente 19% do depósito e o teor de SiO_2 foi de 14 % m/m.

A literatura reporta que a diminuição da codeposição de partículas diminui com o tamanho das mesmas. Em solução aquosa, as partículas são facilmente aglomeradas devido à compressão da dupla camada de difusão ao redor das mesmas originadas pela elevada força iônica. Este efeito é mais pronunciado para partículas de tamanho da ordem de micrômetros onde as forças de cisalhamento nos aglomerados, geradas pela agitação do banho eletrolítico, diminui com o tamanho da partícula.

1.3.4.6 Potencial Zeta, pH e Efeitos dos Surfactantes

Para promover uma melhor dispersão das partículas em solução, é comum o uso de surfactantes, os quais têm como função diminuir a energia superficial. Esses agentes superficiais têm, portanto, uma profunda influência na estabilização destas suspensões particuladas e, conseqüentemente, na quantidade de partícula incorporada na matriz metálica. Por avaliação experimental, esses aditivos parecem agir de duas maneiras: na estabilização da suspensão, modificando as propriedades da superfície das partículas e/ou na redução dos cátions metálicos durante a eletrodeposição (LAVANANT, 1991 *apud* MALFATTI, 2000).

Os surfactantes ou agentes tensoativos caracterizam-se por possuírem duas regiões distintas na mesma molécula: uma região polar hidrofílica e outra região apolar hidrofóbica. Esses compostos apresentam atividade na superfície da interface

entre duas fases, tais como ar-água, óleo-água, e na superfície de sólidos (MINATTI, 2005).

O parâmetro mais importante que define as propriedades da superfície de partículas sólidas em solução aquosa é o potencial zeta e, portanto, a partir dele se tem um breve conhecimento da estabilidade dessas dispersões. As partículas com superfície carregada formam suspensões mais estáveis porque devido à repulsão mútua entre as partículas diminui a chance de aglomeração das mesmas (MALFATTI, 2004; HOVESTAD; JANSSEN, 1995; ZAMBLAU; VARVARA; MURESAN, 2011).

Segundo Helle, *apud* Hovestad e Janssen (1995), a codeposição de partículas é menor quando o potencial zeta é negativo, totalmente inibida quando fica igual a zero e aumenta quando o potencial zeta fica positivo.

Bund e Thiemig (2007) estudaram a dependência do potencial zeta em compósitos de níquel e nanopartículas de Al_2O_3 com tamanho de 13 nm a partir de banho ácido de sulfamato (pH = 4,3) e banho básico de pirofosfato (pH = 9,5). Eles mostraram que o potencial zeta das nanopartículas de Al_2O_3 , em solução 0,001 mol/L de KCl é quase constante e positivo para a faixa de pH variando entre 2 e 6. Em maiores valores de pH, o valor do potencial zeta diminui e aproxima-se do ponto isoelétrico (IEP - da sigla em inglês *Isoelectric Point*²) em pH 9,2.

Entretanto na presença do banho a base de sulfamato, o potencial zeta é positivo em toda a faixa de pH variando entre 2 e 12, provavelmente devido à adsorção dos cátions de níquel. No caso do banho à base de pirofosfato o potencial zeta se manteve negativo e não pode ser determinado nenhum ponto isoelétrico dentro da faixa de pH investigada. Estes resultados podem ser explicados pela adsorção dos ânions sulfamato e pirofosfato na superfície da partícula. Os autores concluíram que em eletrólitos alcalinos as partículas de alumina assumem cargas negativas, enquanto que em eletrólitos ácidos assumem cargas positivas.

Essas cargas superficiais da partícula são provenientes da adsorção de ânions (citrato, pirofosfato). Uma possível explicação é que as cargas negativas das partículas seriam atraídas pela dupla camada do substrato, que durante a eletrodeposição estaria carregada com excesso de cargas positivas. As partículas

² Ponto isoelétrico ou IEP, é o valor de pH onde uma molécula apresenta carga elétrica líquida igual a zero, ou seja, as cargas positivas e negativas são equivalentes, e portanto, tem valor igual ao do pH (CALIXTO, 2010).

também possuem uma dupla camada ao redor delas, mas seriam deformadas, e seriam então carregadas para a superfície do eletrodo, como mostra a Figura 8.

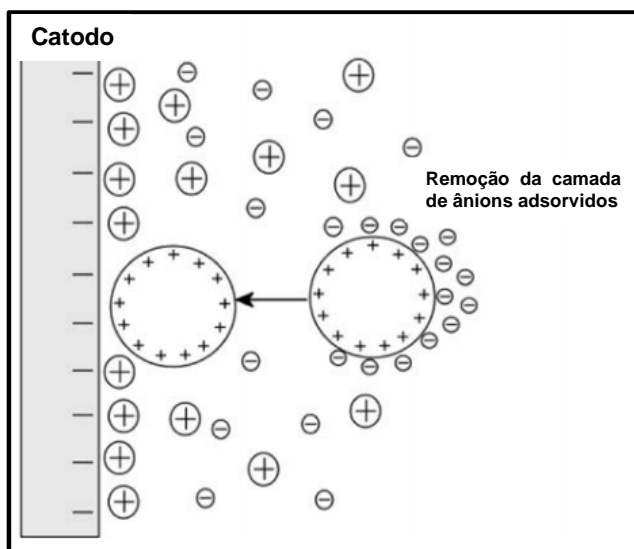


Figura 8: Representação esquemática da distribuição de cargas durante a eletrodeposição de nanopartículas (Adaptado de Bund e Thiemig, 2007).

Este argumento não implica que a eletrodeposição é completamente regida por forças eletrostáticas. O mecanismo proposto ajuda a racionalizar os resultados experimentais para o sistema presente, as partículas carregadas negativamente são incorporadas em quantidades mais elevadas do que as de carga positiva (BUND; THIEMIG, 2007).

Bund e Thiemig (2007) a fim de investigar a influência individual de cada componente do banho sob o potencial zeta analisaram os potenciais em soluções de cada componente do banho com concentrações de 0,001 mol/L. Os componentes pirofosfato de potássio, assim como o ácido cítrico (este utilizado como um terceiro banho), deslocaram o potencial zeta para valores negativos. A adsorção dessas substâncias na superfície da partícula promove uma estabilização eletrostática da dispersão. A adição de ácido bórico não teve influência tanto no pH quanto no potencial zeta. Na presença dos sais de níquel (sulfato, sulfamato e cloreto) os cátions de níquel se adsorveram a superfície da partícula levando o potencial zeta para valores positivos.

Os autores concluíram então, que os ânions citrato e pirofosfato (com maior força) assim como os cátions de níquel são adsorvidos na superfície da alumina e causam mudanças no ponto isoelétrico.

Thiemig e Bund (2009) investigaram a influência do etanol na eletrodeposição de revestimentos nanocompósitos de γ - Al_2O_3 na matriz de níquel. Partículas com tamanho de 13 nm e pureza de 99,6 % nas concentrações de 0 a 10 g/L foram adicionadas a um banho composto de $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 350 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 g/L e H_3BO_3 40 g/L, pH = 4,3. Foi investigada a influência de etanol na concentração de 0 a 50 % v/v em água no revestimentos produzidos.

Os autores verificaram que o potencial zeta das nanopartículas γ - Al_2O_3 , em solução 0,001 mol/L de KCl, diminui com o aumento do pH e o ponto isoelétrico (IEP) encontrado foi em torno de 9,2. Um aumento no teor de etanol partindo de 25 %v/v para 50 %v/v, teve pouca influência no potencial zeta das partículas.

Estudos de Zamblau, Varvara e Muresan (2011), anteriormente vistos no item 2.3.4.1, verificaram a influência da presença e ausência de brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) no potencial zeta de partículas de SiO_2 , em solução diluída de CuSO_4 $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L. Os autores verificaram que o potencial zeta foi negativo em toda a faixa de pH estudada (3 a 9) e se torna mais positivo à medida que se aumenta o pH da solução. Presume-se que, em altos valores de pH, as partículas de sílica estejam mais negativas em sua superfície.

A introdução de pequenas concentrações de CTAB em solução de CuSO_4 promoveu mudanças no potencial zeta das nanopartículas, assumindo valores positivos para toda a faixa de concentração de CTAB. A explicação razoável para este comportamento seria que o surfactante catiônico é facilmente adsorvido para a superfície das nanopartículas de sílica, devido à carga positiva na parte polar das moléculas de CTAB. Estas moléculas reagem com os grupos hidroxilas na superfície da sílica e, portanto, a energia superficial das nanopartículas diminui.

Por outro lado, o efeito estérico entre as nanopartículas de SiO_2 se torna maior após a cadeia de CTAB ser enxertada na superfície das mesmas. Como consequência, o estado de dispersão das partículas de SiO_2 é melhorado, obtendo-se assim uma boa dispersão.

Contudo, devido à dificuldade de correlacionar os resultados obtidos na medida de potencial zeta (geralmente realizada em eletrólitos de baixas concentrações de íons) com o comportamento de uma partícula em um eletrólito empregado para eletrodeposição (ou seja, com elevada concentração de íons), os autores não reconhecem essa influência (MENEZES, 2008; BUND; THIEMIG, 2007).

A adição de surfactantes deve ser ministrada com cautela, uma vez que um aumento excessivo na concentração cria uma grande força de repulsão entre a camada de surfactante próxima ao catodo e a superfície da partícula. Em elevadas concentrações os surfactantes formam micelas nas soluções. Diante disso, a dispersão uniforme de nanopartículas anteriormente formada é interrompida, promovendo sua aglomeração, e reduzindo a sua incorporação nos revestimentos (SABRI; SARABI; KONDELO, 2012).

1.3.4.7 Temperatura da Solução

A temperatura atua sobre diversos parâmetros que caracterizam as propriedades físicas da suspensão (viscosidade, velocidade de sedimentação etc), sobre a cinética de redução dos cátions livres e adsorvidos, bem como sobre a adsorção eventual de partículas no catodo no processo de fixação (LAVANANT, 1991 *apud* MALFATTI, 2004).

Os estudos de Wu *et al.* (2004), anteriormente citados no *item 2.3.4.4*, relativos à variação da temperatura do banho eletrolítico composto por sulfamato de níquel e cobalto com adição de partículas de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, mostraram que à temperatura de 50 °C é mais benéfica para a incorporação de partículas de alumina do que a temperatura de 60 °C. Contudo, temperaturas mais altas são úteis na redução da rugosidade e da tensão interna dos revestimentos.

O resultado global é, então, dificilmente previsível e, em ausência de bons conhecimentos do mecanismo geral não é possível, geralmente, identificar o parâmetro que é mais modificado pela temperatura (LAVANANT, 1991 *apud* MALFATTI, 2000).

1.3.4.8 Condutividade das Partículas

A produção de revestimentos compósitos com a incorporação de partículas inertes, semicondutoras e condutoras em matriz metálica vêm ganhando a atenção de estudiosos. O objetivo é obter informações acerca da codeposição dessas partículas e a maneira como a natureza elétrica delas influencia no processo de incorporação (STANKOVIC; GOJO, 1996).

Segundo Foster e Cameron (1979) *apud* Guo *et al.* (2007), partículas condutoras como Cr_3C_2 são rapidamente incorporadas ao revestimento metálico, no

entanto os depósitos obtidos são muito rugosos, dendríticos e pouco uniformes. Já partículas isolantes como SiC têm incorporação lenta e os depósitos obtidos são relativamente homogêneos e lisos.

Um exemplo dessa investigação é o estudo de Stankovic e Gojo (1996) a respeito da incorporação de partículas de α - Al_2O_3 , SiC, MoS_2 e grafita em uma matriz metálica de cobre. Para isso, utilizaram as partículas anteriormente mencionadas, na concentração de 10 – 125 g/dm³ e diâmetros de 0,3; 2,3; 6,1 e 5,4 μm respectivamente, dispersas em uma solução 0,5 mol/L de CuSO_4 . A dispersão era mantida sob agitação constante de 600 rpm. A concentração de partículas era periodicamente ajustada.

Os autores verificaram que a distribuição de partículas inertes sob o revestimento é uniforme e obtém-se uma superfície de qualidade aceitável (sem rugosidade). No caso das partículas semi e especialmente condutoras, a incorporação de partículas promove um revestimento com aparência esponjosa, irregulares, com elevada rugosidade, sendo esta última propriedade agravada com o aumento da densidade de corrente.

1.4 Aplicações dos Revestimentos Funcionais Compósitos

Revestimentos compósitos de matriz metálica geralmente exibem vasta aplicação na engenharia devido à sua dureza melhorada, melhor desgaste e resistência à corrosão, quando comparados aos revestimentos do metal puro ou à liga metálica. Eles encontram aplicações como revestimentos de cilindro para motores, válvulas de alta pressão, matrizes, na produção de instrumentos musicais, acessórios de perfuração, acessórios para carros, microeletrônica, sistema de aeronaves de pequeno porte, sistemas microeletroquímicos, engenharia de precisão e aeroespacial, dispositivos médicos e marinhos, mineração e campos nuclear e agrícolas (Gül *et al.*, 2009).

Revestimentos compósitos de nanopartículas cerâmicas e metais são candidatos promissores para aplicações avançadas de acabamento de superfície. A inclusão de partículas, tais como o carbetto de silício e alumina de metal na matriz pode resultar em materiais avançados com elevada dureza e resistência ao desgaste (BUND e THIEMIG, 2007).

Apesar do interesse potencial em tais depósitos e muitos anos de trabalho nesta área, apenas alguns grandes banhos comerciais foram desenvolvidos até agora para a produção industrial de compósitos desse tipo. Alguns destes são compósitos de Ni-SiC e de Co-SiC como revestimentos para algumas peças de motor. Alguns revestimentos decorativos também são produzidos de tal forma (principalmente com uma matriz de níquel), tendo um efeito comercial significativo. Revestimentos compósitos também foram utilizados na resolução de alguns problemas, como melhorar a proteção contra corrosão, para lubrificação, em deslizamento de contatos elétricos, etc (STANKOVIC e GOJO, 1996).

Um sistema estável de Ni/SiC pode ser aplicado para aumentar a resistência mecânica em superfícies de motores de combustão, enquanto que um sistema de Ni/PTFE³ combina a resistência à corrosão e estabilidade mecânica do níquel com propriedades de auto-lubrificação do PTFE (BUND e THIEMIG, 2007).

Ligas de cobalto e níquel com adição de partículas de SiC, ZrO₂, Al₂O₃, WC, Cr₂O₃, TiO₂ etc, podem oferecer excepcional vantagem em termos de propriedades mecânicas (rigidez, inércia química e um bom comportamento de atrito), e propriedades físicas (atividade eletrocatalítica e magnética) (WU *et al*, 2004).

Diante disso, várias substâncias vêm sendo utilizadas como materiais de reforço, tais como: Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂, WC, SiC, poliestireno, talco, MoS₂, uma vez que associadas à metais e/ou ligas metálicas podem, juntos melhorar propriedades a fim de obter materiais melhorados e menos dispendiosos ou com propriedades específicas.

1.5 Revestimentos Funcionais Compósitos com Matriz de Cobre

O cobre é um dos metais mais utilizados estrutural e funcionalmente para diversas aplicações técnicas, devido à sua excelente condutividade elétrica e térmica, boa ductilidade e elevada resistência à corrosão e à oxidação. No entanto, a baixa resistência mecânica do cobre, particularmente à alta temperatura, e

³ O teflon é o nome comercial para o polímero politetrafluoretileno (PTFE), cuja fórmula química do monômero, o tetrafluoretileno, é CF₂=CF₂, e do polímero -(CF₂-CF₂)_n-. A principal virtude deste material é que é uma substância praticamente inerte, não reage com outras substâncias químicas exceto em situações muito especiais.

indesejável resistência ao desgaste mecânico, limitam seu âmbito de aplicação (WANG *et al.*, 1998).

A fim de expandir a área de aplicação do cobre e modificar as propriedades eletrolíticas deste metal, partículas de materiais cerâmicos, tais como SiC, WC, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, ZrB₂, MoS₂, TiO₂, de materiais metálicos ou compostos intermetálicos, Cr e ZrC₂, materiais poliméricos, como a poliacrilonitrila (PAN), e também grafita, nanofibras de carbono e microcápsulas contendo lubrificantes vem sendo incorporadas ao cobre (WANG, *et al.*, 1998; ROBIN, SANTANA e SARTORI, 2010; STANKOVIC; GOJO, 1996).

Contudo, o efeito da incorporação destas partículas para as propriedades de revestimento de cobre tem mostrado fatores positivos e negativos, dependendo dos parâmetros de eletrólise empregados e do tipo de características das partículas utilizadas (ROBIN, SANTANA e SARTORI, 2010).

Revestimentos compósitos de Cu/SiO₂, por exemplo, são alternativas atrativas para revestimentos de liga de cromo e níquel a fim de evitar problemas ambientais de processamento e para aplicações em contatos elétricos (ZAMBLAU, VARVARA e MUREZAN, 2011).

Os estudos atualmente relacionados ao sistema compósito Cu/partículas cerâmicas estão limitados à codeposição eletrolítica de SiC, micro partículas de α e γ - Al₂O₃ e diamantes micrométricos a partir de suspensões em banhos ácidos de sulfato de cobre, ou à codeposição de α - Al₂O₃, CaF₂ e micropartículas de talco em matriz de ligas de cobre, usando banhos alcalinos (WANG *et al.*, 1998).

Os estudos mencionados consideram que a codeposição de micropartículas cerâmicas levam a uma melhoria das propriedades mecânicas dos depósitos. O efeito dessa codeposição em uma matriz de cobre e seus efeitos tanto sobre as propriedades microestruturais quanto à mecânicas, não são intensamente analisadas (LEKKA *et al.*, 2011).

Diante disso, é possível perceber que a literatura sobre os revestimentos compósitos de matriz de cobre é escassa. Esse fato poderia ser atribuído às propriedades dos depósitos de cobre metálico, uma vez que depósitos de cobre apresentam boa resistência à corrosão, são dúcteis, e possuem uma baixa resistência mecânica (LEKKA *et al.*, 2011). A incorporação de partículas cerâmicas tem por objetivo aumentar a resistência mecânica desses depósitos, mas não ao ponto de tornar estes novos revestimentos competitivos com os do metal puro.

Esta grave limitação do revestimento de cobre metálico tem sido superado utilizando a dispersão apropriada de segunda fase do material particulado na matriz metálica (GHORBANI *et al.*, 2001).

1.6 Revestimentos Funcionais Compósitos com Reforço de Alumina ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$) e Boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$)

No processo de obtenção de óxido de alumínio utiliza-se como material de partida hidróxidos e tri-hidróxidos de alumínio. Para os hidróxidos tem-se duas fases, diásporo ($\alpha - \text{AlOOH}$) e Boehmita ($\gamma - \text{AlOOH}$), enquanto que para os tri-hidróxidos existem três fases cristalinas, sendo elas a bayerita ($\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$), gibsite ($\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$) e nordstrandita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (FERREIRA, 2001; ALVES, 2005).

A decomposição térmica da Boehmita leva à formação de diversas fases metaestáveis da alumina. Além disso, pode haver também a formação de fases de transição menos conhecidas e investigadas, tais como aluminas χ e κ . A Tabela 4 apresenta as fases cristalográficas do óxido de alumínio enquanto que a Figura 9 apresenta as transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação (ALVES, 2005).

Tabela 4: Fases cristalográficas e densidade da alumina (Adaptado de Ferreira, 2001).

Forma	Sistema Cristalino	Densidade (g/cm^3)
α	Hexagonal	3,98
δ	Ortorrômbico/Tetragonal	3,2
η	Cúbico	2,5 – 3,6
γ	Tetragonal	3,2
κ	Hexagonal	3,1 – 3,3
θ	Monoclínico	3,56
χ	Cúbico/Hexagonal	3,0

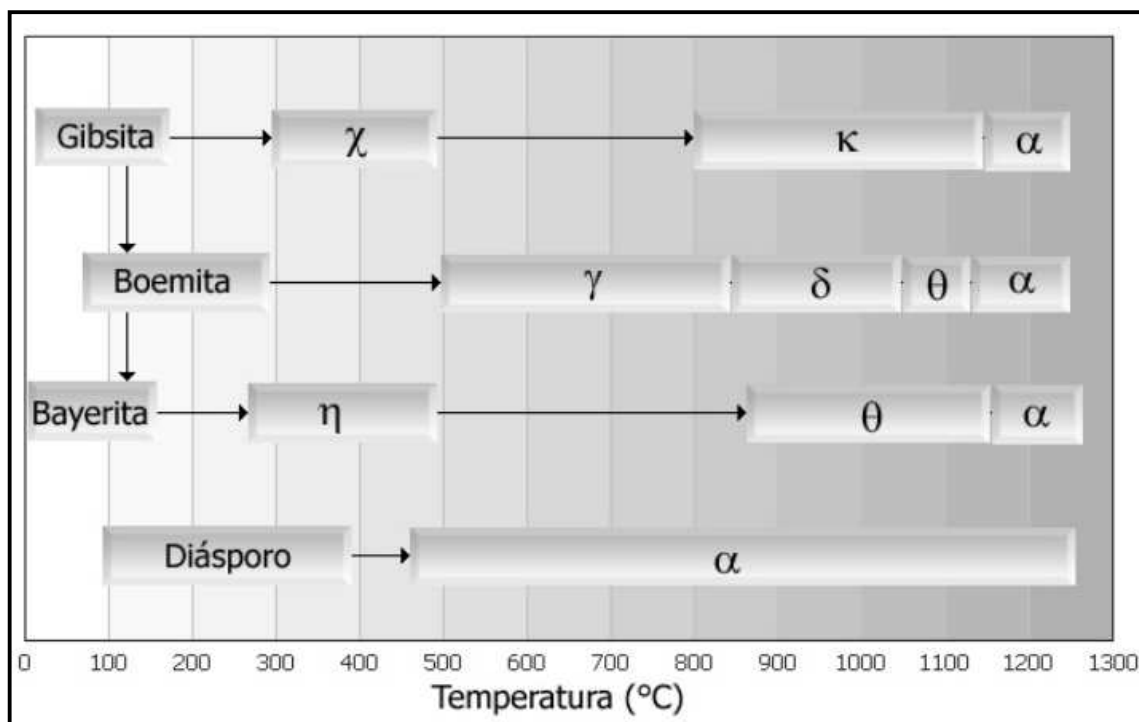


Figura 9: Transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação (Adaptado de Alves, 2005).

As aluminas que tem maior aplicação tecnológica são as δ , γ e α . A $\alpha - Al_2O_3$ em função de suas propriedades intrínsecas, alta estabilidade química é utilizada em aplicações tribológicas. Em função de sua elevada área de superfície específica (100 -200 m^2/g) a $\gamma - Al_2O_3$ encontra grande aplicação como catalisador e vem sendo utilizada, assim como a alfa alumina, como material reforço em materiais compósitos (FERREIRA, 2001).

Alguns estudos sobre revestimentos compósitos utilizando partículas de alumina são referenciados na literatura.

Wu *et al.* (2004) estudaram a adição de partículas de $\alpha - Al_2O_3$ em matriz de liga de Co-Ni. Os autores verificaram que a adição dessas partículas não muda o tipo de deposição da liga, neste caso, anômalo (o níquel deposita preferencialmente em relação ao cobalto, apesar de não ser o metal mais nobre), mas influi no aumento de cobalto na liga.

Bund e Thiemig (2007) investigando a influência da composição do banho e do pH na eletrodeposição de revestimentos de nanopartículas de alumina em matriz de níquel, observou que a presença de alumina proporciona uma desorientação da

estrutura metálica do metal níquel, enquanto que com sua ausência, os cristais de níquel apresentavam formas piramidais.

Sabri, Sarabi e Khondelo (2012) obtiveram revestimentos compósitos de níquel e alumina com adição de dodecil sulfato de sódio (SDS – da sigla em inglês *sodium dodecyl sulfate*). Foi verificado que os revestimentos produzidos com concentrações ótimas de SDS (125 g/L) tiveram boa resistência à corrosão e os mesmos puderam ser utilizados como revestimentos anticorrosivos.

A utilização de partículas de alumina como material reforço em revestimentos compósitos tem sido investigada, no entanto, a literatura pouco reporta sobre a utilização de Boehmita para esta finalidade. De fato, o óxido de alumínio e a Boehmita tem sido reportadas com excelentes propriedades, tais como resistência química e boa resistência mecânica (SZCZYGIEL; KOLODZIEJ, 2005; SABRI; SARABI; KHONDELO; 2012; WU *et al.*, 2004; ARUNA; GRIPS; RAJAM, 2010; TAVANDASHTI; SANJABI, 2010).

Um exemplo, portanto, é a aplicação de nanopartículas de Boehmita introduzidas em uma matriz híbrida de sílica/epóxi de revestimentos obtidos por processo sol-gel, parece melhorar as propriedades de proteção à corrosão dos filmes (TAVANDASHTI; SANJABI, 2010).

1.7 Técnicas de Produção e Caracterização dos Revestimentos Funcionais Compósitos

A produção e a caracterização dos revestimentos funcionais compósitos foram realizadas a partir das técnicas apresentadas a seguir:

1.7.1 Técnicas de Produção dos Revestimentos Compósitos

Os cronometodos são métodos eletroanalíticos nos quais a magnitude de um sinal elétrico é medida em função do tempo. Os parâmetros medidos podem ser corrente, como no caso da cronoamperometria, ou potencial, no caso da Cronopotenciometria (HOFFMANN, 2006; NECKEL, 2009).

1.7.1.1 Cronoamperometria

A cronoamperometria é um processo que é iniciado por um pulso de potencial constante medindo-se assim a corrente que flui através do eletrodo de trabalho (NECKEL, 2009).

Das reações que ocorrem quando mantemos constante o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, obtém-se uma curva de corrente versus tempo que descreve a evolução do depósito na superfície, representada na Figura 10.

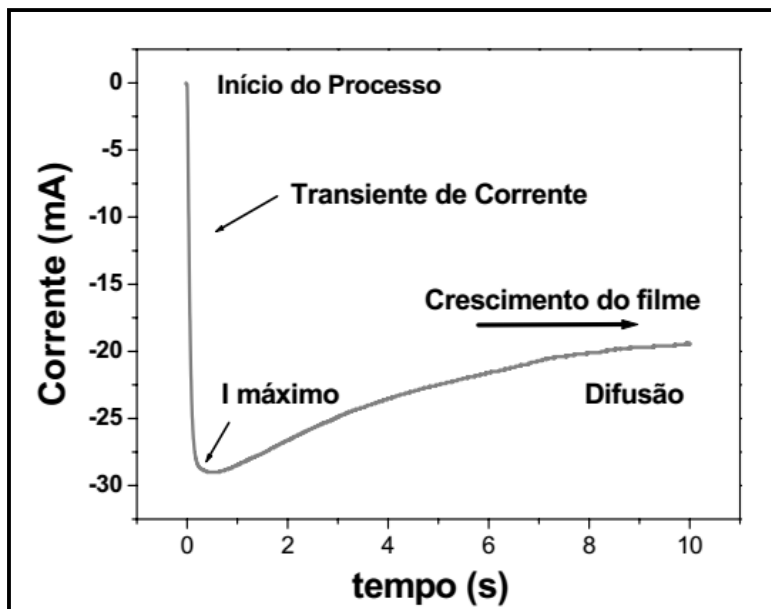


Figura 10: Gráfico genérico representativo da técnica de cronoamperometria (Adaptado de Neckel, 2009).

O início do processo de crescimento do filme é acompanhado de um aumento brusco da corrente até um valor máximo, onde o processo de nucleação foi estabelecido. Depois o processo se estabiliza e a corrente lentamente assume valores menores que o valor máximo, sendo governado pela difusão das espécies no crescimento do filme (NECKEL, 2009).

1.7.1.2 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é a técnica eletroquímica em que se aplica uma corrente controlada, utilizando um galvanostato, entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo por um determinado tempo e assim, se obtém os valores de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência (HOFFMANN, 2006).

Para uma reação genérica: $O + ne \leftrightarrow R$

Com a aplicação de uma corrente ocorre uma brusca queda no potencial devido à mudança da capacitância da dupla camada, ocorrendo então a redução de O à R. Em seguida ocorre uma queda mais lenta de potencial, determinada pela

Equação de Nernst, até que a concentração de O na superfície chegue a zero. Assim, o fluxo de O é insuficiente para manter a corrente aplicada e então o potencial do eletrodo tem uma queda brusca novamente (HOFFMANN, 2006).

1.7.2 Técnicas de Caracterização dos Revestimentos Compósitos

As técnicas de caracterização visam auxiliar na compreensão da composição e da estrutura das camadas do material. Para isso, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM – da sigla em inglês *Scanning Electron Microscope*) para análise microestrutural e morfológica dos revestimentos produzidos, enquanto que a análise de corrosão foi realizada a partir da técnica de polarização de resistência linear (LPR – da sigla em inglês *Linear Polarization Resistance*).

1.7.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM – da sigla em inglês *Scanning Electron Microscopy*)

A Microscopia Eletrônica de Varredura, SEM, é uma técnica para analisar a microestrutura de um determinado material, permitindo entender as correlações microestrutura-defeitos-propriedades e prever as propriedades da matéria, quando estas correlações são estabelecidas (PACHECO, 2006).

O Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características micro estruturais só possíveis de serem observadas no SEM.

Dado as características de versatilidade da técnica de microscopia eletrônica, são inúmeras as suas aplicações em diferentes campos da ciência e engenharia, tais como (GOURGUES, 2002):

- Análise micromorfológica, incluindo estudos de fraturas, morfologia de pós;
- Análise de texturas e quantificações de fases com números atômicos distintos;
- Identificação/composição química das fases presentes em uma amostra;
- Estudos de liberação de minérios (conjugado com sistemas de análise de imagens).

Wang e Wei (2003) ao caracterizarem revestimentos compósitos Ni/ δ - Al_2O_3 , obtidos a partir de partículas com tamanho de 30 nm em soluções de Ni (NH_2SO_3)₂ 90 g/L, NiCl_2 3 g/L e H_3BO_3 40 g/L, os autores verificaram que a adição das partículas de Al_2O_3 mostraram distribuição aleatória na matriz de níquel e grãos mais refinados que o depósito de níquel puro.

Estudos de Bund e Thiemig (2007) mostraram que a codeposição de partículas de alumina com níquel para produção de revestimentos compósitos, resulta em uma mudança da morfologia e microestrutura de superfície do revestimento. Os autores através da técnica de microscopia eletrônica mostraram que a superfície de níquel puro apresentava cristais piramidais, enquanto que com a adição de alumina a microestrutura do metal passou a ser do tipo dispersão não orientada (UD – da sigla em inglês *Unoriented Dispersion*). Além do mais, a codeposição de alumina resultou em um refinamento da microestrutura do revestimento. No caso do pirofosfato, tanto o revestimento de níquel puro quanto o nanocompósito apresentaram estrutura granular com grãos relativamente finos.

1.7.2.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização são obtidas quando se impõe a um metal um potencial diferente do potencial de corrosão, avaliando assim, o comportamento do metal frente à mudança no potencial (SOUZA, 2007). Quando se obtém a curva de polarização de um eletrodo através de um potenciostato, a curva não representará somente a polarização de uma única reação, mas do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo (WOLYNEC, 2003).

O princípio da técnica de polarização é o da aplicação de sobretensões em relação ao E_{corr} , tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo-se assim uma polarização nesse metal (MENUCCI, 2006).

As curvas de polarização constituem-se em ferramentas úteis para investigação de processos corrosivos, pois permitem a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos de corrosão. O método de extrapolação da reta de Tafel envolve a determinação da inclinação de Tafel β_a (beta anódico) e do β_c (beta catódico), bem como, o E_{corr} (potencial de corrosão) e a I_{corr} (densidade de corrente de corrosão) através de uma única curva de polarização. (WOLYNEC, 2003).

A curva de polarização anódica, combinada com varreduras de potenciais mais negativos para mais positivos, é utilizada para estudar a passividade dos metais e ligas em termos de potencial de passivação primário (E_{pp}), densidade de corrente crítica para passivação (I_{crit}), potencial de pite (E_{pite}) e potencial de proteção (E_{prot}) (GOMES, 2005).

1.7.2.3 Resistência de Polarização Linear (LPR – da sigla em inglês *Linear Polarization Resistance*)

A técnica de polarização linear é uma técnica em tempo real e o seu princípio é a variação do potencial em torno do potencial de circuito aberto regularizado pela norma ASTM G59. A corrente necessária para manter um deslocamento específico do potencial de repouso está diretamente relacionada à corrosão na superfície do eletrodo. Tal técnica é particularmente útil em sistemas aquosos, e é aplicável para obtenção da resistência de polarização (WANG e BRADFORD, 1992).

A técnica de resistência de polarização linear envolve a obtenção de dados de corrente à medida que o potencial varia (polarização) em torno do potencial de corrosão. Normalmente variações de ± 10 mV (SCULLY e TAYLOR, 1987) a ± 20 mV (KAEFER, 2004) em relação ao potencial de corrosão são realizadas.

A resistência de polarização (R_p) é obtida, então, da tangente à curva de varredura linear (potencial versus corrente) no entorno do potencial de corrosão. Conhecendo-se os valores de R_p e das constantes de Tafel, pelas curvas de polarização, é possível calcular a corrente e a taxa de corrosão (KAEFER, 2004; SCULLY e TAYLOR, 1987; WOLYNEC, 2003).

Szczygiel e Kolodziej (2005) estudaram a resistência à corrosão de revestimentos compósitos de matriz metálica de níquel com incorporação de partículas de α - Al_2O_3 com tamanho de $1 \mu m$ e 98% de pureza. As partículas com concentração de 100 g/dm^3 eram adicionadas a um banho contendo $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 300 g/dm^3 , $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 60 g/dm^3 , ácido bórico 30 g/dm^3 e $NaC_{12}H_{25}SO_4$ (dodecil sulfato de sódio - SDS) $0,2 \text{ g/dm}^3$. As partículas eram mantidas em suspensão sob agitação constante de 800 rpm, temperatura de $20 \text{ }^\circ C$ e pH fixado entre 3,80 e 3,85. Os ensaios de corrosão foram avaliados em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ e velocidade de varredura de 5 mV/s . Para os ensaios de R_p os potenciais variaram em torno de $\pm 150 \text{ mV}$ em torno do potencial de corrosão (E_{corr}) e realizados após

diferentes tempos de exposição do revestimento aos íons da solução (1h e 1, 3, 7 e 14 dias).

Os autores observaram que o comportamento anticorrosivo do revestimento padrão de níquel e do revestimento compósito em solução de Na_2SO_4 são similares, mas apenas no primeiro dia de exposição. A adsorção de partículas de água, íons OH^- e oxigênio resulta na formação da camada de óxido de níquel e hidróxidos na superfície do revestimento. Um aumento no potencial de corrosão e um aumento na impedância dos dois sistemas foram observados.

A cinética das reações no eletrodo diminui e a resistência do revestimento à ação do meio corrosivo aumenta resultante do aumento na resistência à polarização R_p (da sigla em inglês *Polarization Resistance*) e da resistência de transferência de carga (R_{ct}) determinadas nas primeiras 24 horas do experimento. Nos dias seguintes, a taxa de corrosão dos revestimentos aumenta. A resistência à corrosão dos revestimentos compósitos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em Na_2SO_4 é melhor do que o revestimento padrão de níquel.

Zamblau, Varvara e Muresan (2011), como visto anteriormente no item 2.3.4.1, estudaram o comportamento corrosivo de revestimentos compósitos de Cu/SiO_2 obtidos por eletrodeposição em presença de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (brometo de cetil trimetil amônio - CTAB). Os ensaios de corrosão foram avaliados em solução de Na_2SO_4 0,2 g/L, em temperatura ambiente e pH igual a 3. Os potenciais de circuito aberto (OCP – da sigla em inglês *Open Circuit Potential*) foram obtidos uma hora antes de cada experimento. Como parâmetros de determinação cinéticos, as curvas de polarização foram realizadas na faixa de potencial de ± 5 mV em torno do potencial de corrosão, sob velocidade de varredura de 0,25 mV/s.

Os autores verificaram que a adição de SiO_2 juntamente com CTAB 10^{-3} mol/L fez com o que os valores da resistência a polarização (R_p) aumentassem. Este efeito poderia ser atribuído ao fato da modificação da hidrofiliabilidade das nanopartículas de SiO_2 . Contudo, outra razão possível para este fato seria que as nanopartículas adquirem cargas positivas após a adição do CTAB ao banho, facilitando maior incorporação de SiO_2 nos revestimentos.

Sabri, Sarabi e Kondelo (2012) investigaram o efeito do surfactante $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ (dodecil sulfato de sódio - SDS) na eletrodeposição de revestimentos compósitos de matriz de níquel e partículas de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. As partículas de alumina na concentração de 10 g/L foram adicionadas a um banho contendo

$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 95 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35 g/L, H_3BO_3 9 g/L e concentrações de $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ variando entre 50 e 300 g/L. A dispersão foi mantida sob agitação constante de 300 rpm, à temperatura ambiente e pH igual a 4. Os ensaios de corrosão e resistência a polarização foram avaliados em uma solução de 3,5 % m/v de NaCl, sob velocidade de varredura de 0,01 V/s e faixa de potencial variando de ± 100 mV em torno do potencial de circuito aberto (OCP).

Os autores verificaram que os revestimentos nanocompósitos obtidos a partir do eletrólito com concentração ótima de SDS (125 g/L), apresentaram potencial de corrosão mais positivo (-0,209 V) e menor densidade de corrente de corrosão ($1,141 \times 10^{-7}$ A/cm²). Nessas condições de concentração de surfactante foi possível perceber que as partículas de nano alumina apresentam maior nível de participação no revestimento metálico. A incorporação dessas partículas parece exercer papel importante na melhora da resistência à corrosão dos revestimentos. Elas parecem preencher os poros e microporos do revestimento e conseqüentemente diminui a tendência a corrosão. Este fato também pode ser atribuído a baixa reatividade das partículas de nano alumina.

1.7.2.4 Voltametria Cíclica

Em uma voltametria cíclica, o potencial do eletrodo de trabalho é varrido linearmente contra o tempo na forma de uma onda triangular. A velocidade de varredura é responsável pela inclinação da curva triangular. A Figura 11 demonstra um exemplo do sinal de excitação por um potencial de onda triangular em uma voltametria cíclica.

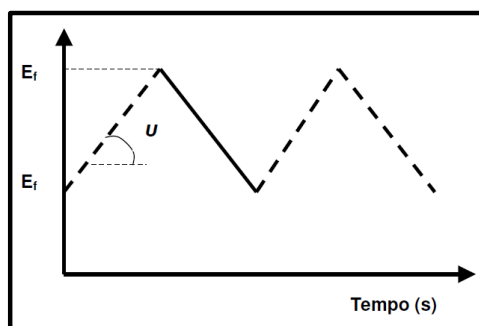


Figura 11: Exemplo de sinal de excitação em uma voltametria cíclica (ROQUE, 2009).

A resposta de uma excitação é dada em corrente na forma de uma onda, como apresentado na Figura 12, partindo de um potencial inicial, E_i , até um potencial

final, E_f e retornando ao potencial inicial E_i . O voltamograma obtido como resposta ($I \times E$) é dependente do tipo de mecanismo redox que ocorre para cada composto a ser analisado (VALMIR, 1991).

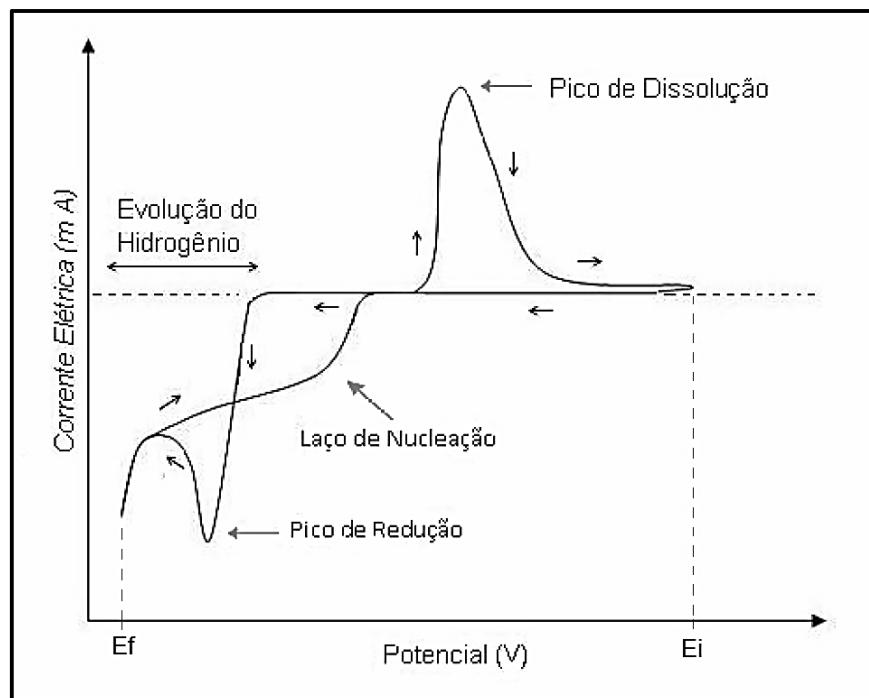


Figura 12: Voltamograma Cíclico Clássico (SILVA, 2009).

A voltametria se inicia a partir de um potencial E_i , onde não ocorre qualquer reação de redução. Com o aumento do potencial para a região catódica o processo de redução se inicia, gerando um pico de corrente proporcional à concentração do composto que sofre redução. Após o relaxamento do pico catódico, o potencial é varrido no sentido inverso até atingir, novamente o valor inicial. No retorno da varredura ocorrem as reações de oxidação e são observados picos anódicos, correspondentes aos processos de dissolução (no caso de um filme formado na superfície do eletrodo) ou oxidação das espécies presentes (GAIOTTO, 2007).

Caso ocorra um cruzamento das linhas de ida e volta, denominado laço de nucleação, pode-se afirmar que no retorno da varredura de potencial os íons podem ser reduzidos em potenciais mais positivos que o potencial necessário para a nucleação (SILVA, 2009).

1.7.2.5 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (da sigla em inglês EQCM – *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*)

A microbalança eletroquímica de cristal de quartzo é uma técnica que possibilita estudos de estrutura e composição da interface eletródica. O princípio de funcionamento está baseado em um cristal de quartzo colocado entre dois metais, onde é aplicada uma corrente alternada, causando uma vibração na frequência ressonante, a qual é proporcional a variações de massa, como é apresentado na Equação 1 (PINTO, 2010, JOHANNSEN, 2001).

$$-\Delta f = \alpha \Delta m \quad (1)$$

onde:

Δf = mudança na frequência ressonante

α = coeficiente de sensibilidade do cristal para uma dada área de eletrodo

Δm = variação de massa

A aquisição de dados com a EQCM pode ser feita de maneira simultânea com os experimentos eletroquímicos, como por exemplo, a voltametria cíclica, desde a preparação de filmes finos até a formação de mono ou submonocamada. Esses estudos fornecem informações mecánísticas sobre a deposição ou dissolução, morfologia da superfície e variações de massa durante processos de redução e oxidação ou reações químicas (CABRAL, 2008).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Como visto anteriormente, a obtenção dos revestimentos funcionais compósitos não é tão simples como a eletrodeposição de um metal ou uma liga metálica, uma vez que o material particulado cerâmico deve ser carregado para a superfície do substrato durante a eletrodeposição do metal. Um grande desafio para a produção desses revestimentos, portanto, está no modo como essas partículas ficarão suspensas durante todo o processo sem depositar no fundo da célula eletrolítica. Adicionalmente, estas partículas cerâmicas suspensas devem ser carregadas para o catodo durante a deposição a fim de serem incorporadas à matriz metálica.

Desse modo, a etapa inicial dessa dissertação investigou os métodos para dispersar as partículas de óxido de alumínio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Boehmita – $\text{AlO}(\text{OH})$) em solução. Realizou-se também um estudo sobre o uso e o tipo de agente peptizante a ser utilizado. Todos os revestimentos funcionais compósitos foram produzidos sobre aço ao carbono AISI 1020, em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: como eletrodo de trabalho foram usados discos de aço ao carbono; como contra eletrodo uma placa de cobre, e o potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS – da sigla em inglês *Electrode Saturated Sulfate*).

Os eletrodos utilizados para a produção dos revestimentos foram preparados da seguinte forma:

A. Eletrodos de Trabalho

Dois eletrodos de trabalho na forma de discos de aço ao carbono foram utilizados para a produção dos revestimentos compósitos. Em função das metodologias empregadas, o primeiro (doravante denominado de Eletrodo 1), apresentava área exposta de $5,31 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e o segundo (doravante denominado de Eletrodo 2) apresentava área exposta de $2,54 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Ambos os eletrodos eram previamente polidos com lixas d'água de granulometria de 100 a 600 mesh, e posteriormente em um pano para polimento metalográfico (alumina 2). Em seguida, eram desengordurados em solução aquecida de lauril sulfato de sódio 0,5 g/L e hidróxido de sódio 40 g/L, lavados com água deionizada e álcool e finalmente seco com jato de ar quente antes da imersão na célula eletroquímica.

Para a realização de curvas de polarização potenciodinâmica, excepcionalmente, foi utilizado um terceiro eletrodo (Eletrodo 3) composto de um disco de aço ao carbono, com área exposta de $7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, embutido em uma ponteira de teflon. Este eletrodo era polido apenas em lixa de granulometria de 600 mesh e em um prato de polimento metalográfico. As Figuras 13A, 13B e 13C mostram os três eletrodos utilizados para a realização dos experimentos.



Figura 13: Eletrodos de Trabalho utilizados para a realização dos experimentos **(A)** Eletrodo 1 com área exposta de $5,31 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, **(B)** Eletrodo 2 com área exposta de $2,54 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, **(C)** Eletrodo 3 com área exposta de $7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, embutido em uma ponteira de teflon.

B. Contra Eletrodo

A placa de cobre com área exposta de $3,21 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ utilizado como contra eletrodo era previamente decapada em solução composta por H_2SO_4 (20 %m/v) e HNO_3 (10 %m/v) por dois minutos, lavada com água deionizada e álcool, sendo posteriormente seca com jato de ar quente antes da imersão na célula.

Serão descritas a seguir as metodologias utilizadas para a produção dos revestimentos.

2.1 Primeira etapa: Estudo do modo de agitação, do efeito da composição do banho eletrolítico e densidade de corrente utilizada.

Inicialmente foram empregados dois tipos de banhos eletrolíticos: o primeiro composto de CuSO_4 0,02 mol/L (pH = 4,14) e o segundo de CuSO_4 0,02 mol/L e $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1,00 mol/L (pH = 6,89). Estas composições foram baseadas em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa (SILVA *et al.*, 2008). Os valores de pH não foram ajustados. Partículas de $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$, (Merck - ANEXO 1) foram

previamente maceradas em gral e pistilo e filtradas a vácuo com membrana microporosa com posterior tratamento térmico afim de se obter apenas as partículas secas. As partículas de γ Al_2O_3 obtidas com tamanho variando entre 2 e 10 μm foram adicionadas a ambos os banhos na concentração de 20 g/L, sendo mantidas em suspensão através de três metodologias:

- (i) Empregando-se agitação por ultrassom (US – da sigla em inglês *Ultrasound*) apenas no momento da eletrodeposição (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1982; ZHENG; AN, 2007).
- (ii) Agitação magnética e constante previamente à eletrodeposição por um período de tempo especificado. Após esse período, a agitação cessava e a eletrodeposição ocorria sem agitação (BUND, THIEMIG; 2007);
- (iii) Procedimento similar ao anterior, sendo que a mesma velocidade de agitação aplicada antes prosseguia durante a eletrodeposição.

As curvas de polarização galvanostáticas foram levantadas das três maneiras descritas, para cada um dos banhos anteriormente citados. Para estes experimentos, utilizou-se o Eletrodo 1 e um potenciostato/galvanostato PT-05, especialmente desenvolvido para este propósito. Após alguns ensaios preliminares, a velocidade de 400 rpm e o tempo prévio de 4 horas foram os parâmetros escolhidos para o uso nas metodologias de agitação (ii) e (iii). Para a agitação da solução, uma placa de agitação IKA RCT B S32 foi utilizada, como é apresentado na Figura 14.

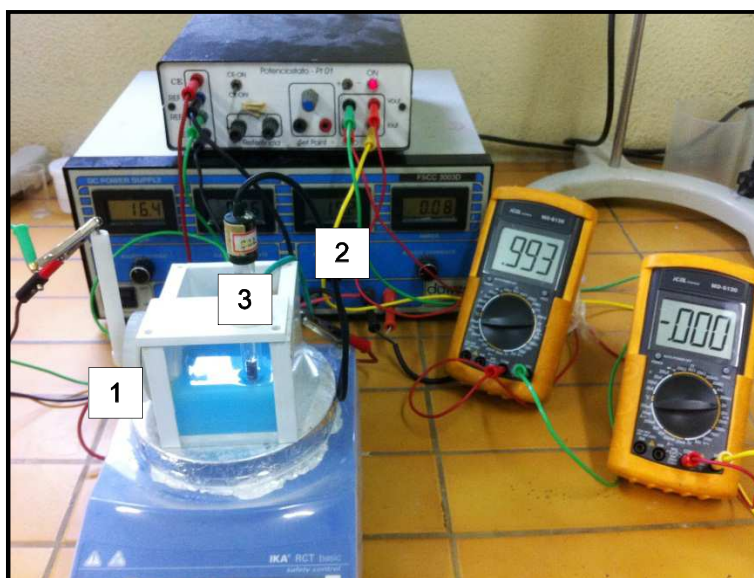


Figura 14: Sistema utilizado para os experimentos da primeira etapa, onde 1 corresponde ao eletrodo de trabalho, 2 ao contra eletrodo e 3 ao eletrodo de referência.

Os ensaios de eletrodeposição dos revestimentos compósitos Cu - γ Al₂O₃ sobre os substratos de aço ao carbono, foram realizados para as três condições de agitação e para os dois banhos, em triplicata, para cada valor de *I* estudada. Foram empregados os mesmos equipamentos (placa de agitação e potenciostato) e o mesmo sistema de três eletrodos utilizados para a obtenção das curvas de polarização (Figura 13).

A avaliação dos parâmetros estudados foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), modelo ZEISS EVO MA-10. As amostras analisadas foram sonicadas em acetona, secas e adaptadas ao microscópio com fita condutora. Foram realizadas análises em modo de elétron secundário em vácuo fixo e usando tensões de 15 kV. Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS – da sigla em inglês *Energy Dispersive Spectrometry* ou EDX – da sigla em inglês *X-ray Energy Dispersive Spectrometry*) foi também usada para analisar qualitativamente as amostras.

A fim de se avaliar o parâmetro velocidade de agitação do banho, foram selecionados três valores além do valor anteriormente utilizado (400 rpm) e foi realizada a eletrodeposição de revestimentos compósitos utilizando as mesmas densidades de corrente anteriormente selecionadas (4,0 A/m² e 30,0 A/m²). A Tabela 5 apresenta as condições em que os ensaios foram realizados.

Tabela 5: Condições utilizadas para a produção dos revestimentos compósitos com velocidade de agitação variada.

Experimento	Agitação prévia e continuada (rpm)	<i>I</i> (A/m ²)
1	400	4
2	400	30
3	300	4
4	300	30
5	200	4
6	200	30
7	100	4
8	100	30

Posteriormente, as metodologias utilizadas foram modificadas, a fim de aumentar a quantidade de alumina incorporada no revestimento. Desse modo, o tempo de agitação prévia, a velocidade da agitação empregada (prévia e

continuada) e a concentração de alumina adicionada ao banho foram variados a fim de conseguir condições para a melhor dispersão e incorporação das partículas de alumina na matriz metálica. Todos os valores dos parâmetros variados foram escolhidos empiricamente.

Para evitar a deposição espontânea do cobre sobre aço durante o tempo de agitação prévia, era realizada na própria cuba eletrolítica, sem os eletrodos auxiliares e de referência, mas já com o eletrodo de aço adaptado, a massa de sulfato de cobre necessária para a obtenção de uma concentração 0,02 mol/L, passou a ser adicionada ao banho composto de alumina e citrato de sódio 1,00 mol/L no momento do início da eletrodeposição.

Para análise quantitativa dessas modificações, foram produzidos revestimentos compósitos nas condições apresentadas na Tabela 6, e posteriormente analisados por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS – da sigla em inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES - da sigla em inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*).

Tabela 6: Condições para a avaliação quantitativa dos parâmetros de deposição: Concentração de alumina no banho, tempo de agitação magnética prévia e velocidade da agitação empregada (prévia e continuada).

Ensaio	Concentração de Al ₂ O ₃ (g/L)	Tempo de agitação prévia (h)	Velocidade de agitação prévia (rpm)	Velocidade de agitação durante o experimento (rpm)	I (A/m ²)
1	80	4	400	400	30
2	20	4	400	400	30
3	20	4	400	1100	4
4	20	4	400	1100	30
5	20	4	500	1100	30
6	20	5	500	1100	30
7	20	6	500	1100	30
8	20	5	500	1100	30
9	30	5	500	1100	30
10	30	5	500	1100	30

Para análise qualitativa foram levantadas curvas de polarização galvanostáticas nas condições apresentadas na Tabela 7. Em função dos resultados

iniciais, contudo, estas modificações foram testadas apenas com o banho contendo o agente peptizante citrato de sódio.

Tabela 7: Condições para a avaliação qualitativa do parâmetro de deposição: velocidade da agitação empregada (prévia e continuada).

Metodologia	Concentração de alumina (g/L)	Tempo de agitação prévia (h)	Velocidade de agitação prévia (rpm)	Velocidade de agitação durante o experimento (rpm)
1	20	6	900	1100
2	20	6	900	900
3	20	6	900	800
4	20	6	900	900

Os resultados dessa etapa serviram de base para as mudanças promovidas na segunda etapa deste trabalho.

2.2 Segunda etapa: Implementação de uma Segunda Metodologia Para a Produção dos Revestimentos Compósitos

A segunda metodologia consistiu na utilização da agitação prévia da solução com a placa de agitação previamente mencionada, seguido da agitação continuada utilizando um sistema de um eletrodo rotatório AUTOLAB RDE-2 acoplado ao potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N empregado para a produção dos revestimentos. O eletrodo rotatório era introduzido na solução com a mesma velocidade de agitação prévia. As Figuras 15A e 15B apresentam a metodologia usada para a produção dos revestimentos compósitos.

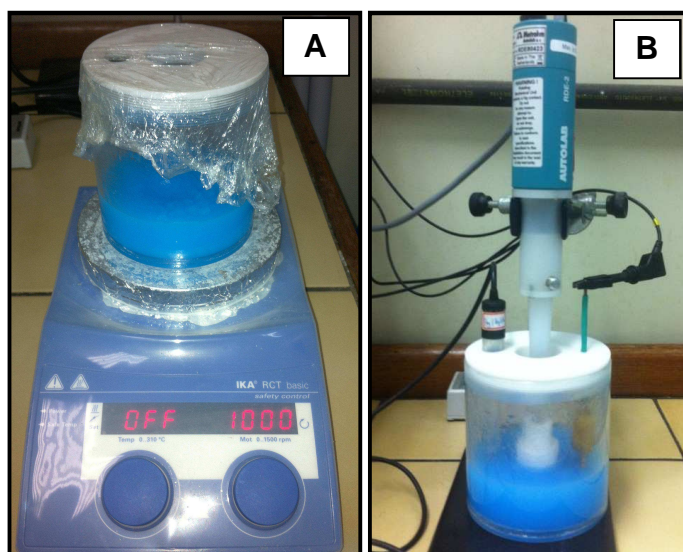


Figura 15: (A) Agitação prévia utilizando agitação magnética, (B) Eletrodo rotatório acoplado ao potenciostato/galvanostato utilizada para a produção dos revestimentos compósitos Cu - γ Al₂O₃

2.2.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmica Catódica

A fim de verificar como alguns parâmetros de deposição (tempo de deposição e tipo de banho, por exemplo), juntamente com a nova metodologia de deposição, afetavam o modo de deposição dos revestimentos compósitos, inicialmente curvas de polarização potenciodinâmica catódica do aço ao carbono foram levantadas (entre o valor de potencial de circuito aberto e -2,0 V_{ESS}), em diferentes tempos de agitação prévia (1 a 6 horas) para os banhos 2 e 4 da Tabela 8, mantendo a velocidade de agitação (prévia e contínua) igual a 800 rpm. A Tabela 8 mostra as soluções que foram utilizadas nessa etapa.

Tabela 8: Soluções utilizadas para a realização das curvas de polarização potenciodinâmica catódica.

Banho	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (mol/L)	K ₄ P ₂ O ₇ (mol/L)	CuSO ₄ (mol/L)	γ - Al ₂ O ₃ (g/L)
1	1,00	-	-	20
2	1,00	-	0,02	20
3	-	0,90	-	20
4	-	0,90	0,02	20

Os valores de pH das soluções de citrato não foram ajustados, mantendo-se em torno de 7,33 (Banho 1) e 6,89 (Banho 2).

Os pHs das soluções de pirofosfato foram ajustados com hidróxido de potássio 4,0 mol/L ou ácido fosfórico 4,0 mol/L, a fim de manter o valor de pH em torno de 8,0. Estas condições foram estipuladas em função de resultados anteriores do nosso grupo de pesquisa (FARIAS *et al.*, 2005; SENNA, 1991).

A velocidade de varredura foi inicialmente variada entre 1, 5 e 10 mV/s, sendo posteriormente mantida em 1 mV/s. A célula eletroquímica utilizada era composta pelos eletrodos anteriormente apresentados (*item 3*), sendo o eletrodo de trabalho o disco de aço embutido em uma ponteira de teflon (Figura 11C).

2.2.2 Ensaio de Eletrodeposição - Cronoamperometria

Com base nos resultados de polarização potenciodinâmica, os revestimentos foram produzidos após 1, 3 e 5 horas de agitação prévia, em três valores de potenciais selecionados (-1,20 V_{ESS}, -1,50 V_{ESS} e -1,75 V_{ESS}) para os banhos descritos anteriormente.

Os cálculos para aplicação da carga ($Q_{(cut\ off)}$)⁴ foi realizado com base na Equação 2, a fim de obter um revestimento com espessura de 2 µm.

$$\frac{Q_{(cut\ off)} = d \times h \times A \times n \times F}{MM} \quad (2)$$

onde:

d = densidade do metal ($d_{Cu} = 8,92 \text{ g/cm}^3$)

h = espessura do depósito ($h = 2 \text{ µm}$)

A = área do corpo de prova ($2,545 \text{ cm}^2$)

n = elétrons transferidos ($n = 2$)

F = constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C}$)

MM = massa molar ($MM_{Cu} = 63,546 \text{ g/mol}$)

A Equação 3 mostra o cálculo da massa máxima a ser depositada possibilitando, posteriormente, o cálculo da eficiência de deposição (Equação 4).

⁴ $Q_{(cut\ off)}$ – valor de carga máxima aplicada para a produção do revestimento. O potenciostato ao atingir esse valor interrompe a aplicação de potencial e conseqüentemente a eletrodeposição.

$$Massa\ Máxima = \frac{MM}{nF} \int_0^t idt \quad (3) \quad e \quad Ef(\%) = \frac{Massa\ depositada \times 100}{Massa\ máxima} \quad (4)$$

onde:

MM = massa molar ($MM_{Cu} = 63,546 \text{ g/mol}$)

n = elétrons transferidos ($n = 2$)

F = constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C}$)

idt = carga utilizada na cronoamperometria, Q (*cut off*)

2.2.3 Caracterização dos revestimentos compósitos

Os revestimentos produzidos com essa segunda metodologia foram caracterizados morfologicamente empregando o mesmo Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) utilizado no *item 3.1* e nas mesmas condições anteriormente descritas. Adicionalmente, análises de EDS também foram realizadas, para a avaliação semi-quantitativa dos elementos do revestimento.

2.2.4 Efeito do Ligante no Processo de Deposição

Para o estudo do efeito do ligante no processo de deposição do revestimento funcional compósito, foi utilizada uma microbalança de cristal de quartzo (MAXTEK EQCM), acoplada a um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N, mostrada na Figura 16A. A célula era composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um cristal de quartzo revestido com uma camada de ouro sobre um suporte de cromo, com frequência de ressonância no ar de 9 MHz apresentado na Figura 16B. Como contra eletrodo foi usado uma espiral de platina, a qual era previamente decapada com HNO_3 20 %v/v, lavado com água deionizada e álcool e posteriormente seco com jato de ar quente. O potencial foi lido contra um eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS).

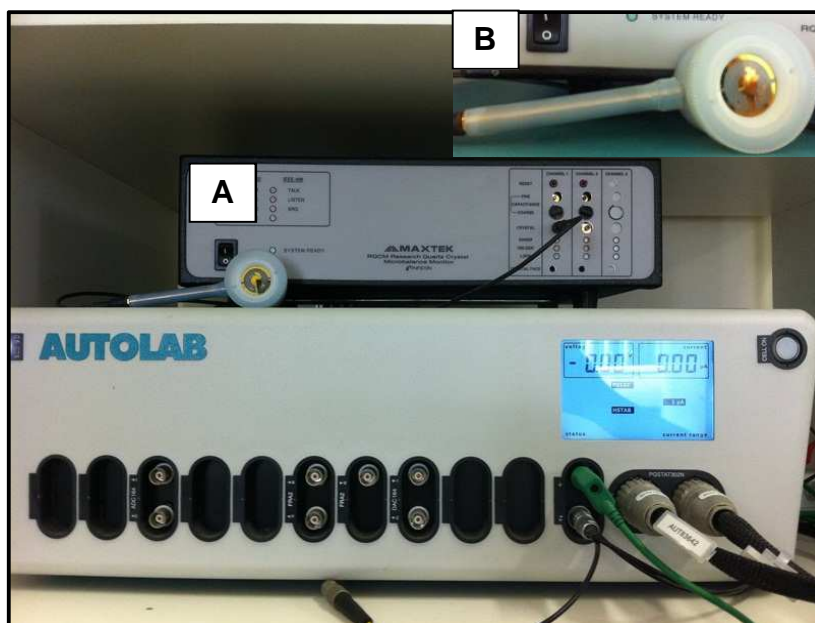


Figura 16: (A) Microbalança de cristal de quartzo MAXTEK EQCM acoplada ao potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N, (B) Eletrodo de cristal de quartzo revestido por uma camada de ouro sobre suporte de cromo.

Realizou-se uma varredura cíclica de potencial, sendo as variações de corrente e massa adsorvida ou depositada na superfície do eletrodo adquiridas em conjunto. Foram estudados os banhos contendo os ligantes, 1,00 mol/L citrato de sódio, pH = 7,33 e 0,90 mol/L pirofosfato de potássio, pH = 8,16 com e sem a adição de partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sob agitação magnética constante de 800 rpm. A varredura voltamétrica variou o potencial de 0,10 a -2,0 V_{ESS} e de volta a 0,10 V_{ESS} .

O valor do potencial inicial e final foram determinados com base na limitação do eletrodo de trabalho utilizado, que não suportava potenciais mais positivos que 0,15 V_{ESS} (BARCELOS *et al.*, 2010).

Após estes ensaios, uma nova modificação foi realizada na segunda metodologia estudada, introduzindo partículas de Boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) no banho, no lugar da γ - alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

2.3 Modificação na Segunda Metodologia: introdução de partículas de Boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) no lugar de γ - alumina

Devido à dificuldade de incorporação das partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na matriz metálica de cobre, outras partículas foram testadas (Boehmita Disperal P2 – gentilmente cedida pela Sasol) as quais apresentavam menor tamanho e melhor

dispersão. Estas partículas, na concentração de 20g/L, foram previamente dispersas em um volume de 50 mL de água deionizada e para fins de comparação, em 50 mL da solução de CuSO_4 0,02 mol/L e $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,90 mol/L, com o objetivo de se observar a capacidade de dispersão das partículas nos meios. Uma alíquota de ambas as dispersões foi tomada, transferida para o suporte previamente adaptado com fita condutora, sendo posteriormente seca, para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (modelo VP-SEM LEO 1450, Labmel – UERJ). As análises foram realizadas em alto vácuo, em modo de elétrons secundários e usando tensões de 20 kV.

Similar à segunda parte desse estudo, estas partículas foram introduzidas à solução de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (0,90 mol/L) e CuSO_4 (0,02 mol/L) para a produção dos revestimentos.

2.3.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica com a solução contendo $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e CuSO_4 e adição de 20 g/L de $\text{AlO}(\text{OH})$ em diferentes velocidades de agitação (800, 1000, 1200 e 1400 rpm) com tempo de agitação prévia variando entre 1 e 6 horas, com o objetivo de verificar se estas variáveis (velocidade e tempo de agitação) causavam alguma influência sobre o processo de eletrodeposição dos revestimentos com as partículas mencionadas.

Foram, portanto, selecionados valores de densidade de corrente, tempo de agitação prévia e velocidade de agitação objetivando verificar as melhores condições para aplicação do sistema aço ao carbono recoberto com revestimento compósito Cu – $\text{AlO}(\text{OH})$, produzidos pela técnica de Cronopotenciometria Galvanostática.

2.3.2 Eletrodeposição dos Revestimentos Compósitos

Foi realizado um planejamento fatorial estrela 2^3 , apresentado na Tabela 9, avaliando-se quantitativamente a influência das variáveis independentes (densidade de corrente, I , tempo de agitação prévia, t , e velocidade de agitação, A) sobre a eficiência de corrente catódica (Ef), teores do cobre e de Boehmita no revestimento compósito ($\%m/m \text{ Cu}$ e $\%m/m \text{ AlO}(\text{OH})$) e parâmetros eletroquímicos (Rp e I_{corr}).

Após os ensaios de eletrodeposição, os revestimentos eram solubilizados em HNO₃ 65 %v/v, sendo posteriormente analisados por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS – da sigla em inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES - da sigla em inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). A partir destes dados foram obtidas as massas depositadas para cada um dos componentes metálicos dos revestimentos (Cu e Al), bem como a massa total do depósito e conseqüentemente, a massa de AlO(OH).

Tabela 9: Matriz do planejamento fatorial estrela 2³ e valores reais empregados no planejamento.

Ensaio	Variável Codificada			Variáveis Reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	A (rpm)	t (min)	I (A/m ²)
1	-1	-1	-1	1000	120	7
2	-1	-1	+1	1000	120	21
3	-1	+1	-1	1000	360	7
4	-1	+1	+1	1000	360	21
5	+1	-1	-1	1300	120	7
6	+1	-1	+1	1300	120	21
7	+1	+1	-1	1300	360	7
8	+1	+1	+1	1300	360	21
9	0	0	0	1150	240	14
10	0	0	0	1150	240	14
11	0	0	0	1150	240	14
12	- 1,682	0	0	898	240	14
13	+ 1,682	0	0	1402	240	14
14	0	- 1,682	0	1150	38	14
15	0	+ 1,682	0	1150	441	14
16	0	0	- 1,682	1150	240	2,2
17	0	0	+ 1,682	1150	240	25,8

Para a análise da estatística dos dados experimentais foi usado o *software* STATISTICA *for Windows*, versão 7.0. A Equação 4 representa o modelo correspondente a superfície quadrática completa entre as respostas e os fatores.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (4)$$

Onde:

\hat{y} - variável predita (eficiência de corrente catódica, teores dos componentes do revestimento e variável eletroquímica),

x_1 - corresponde à densidade de corrente (**A**) ou à resistência à polarização (**R_p**),

x_2 - corresponde ao tempo de agitação prévia (**t**) ou à densidade de corrente de corrosão (**I_{corr}**),

x_3 - representa a velocidade de agitação (**I**),

$x_i x_j$ - é o termo da interação entre dois dos parâmetros estudados,

b_i - são coeficientes da equação.

Tal equação será aplicada para todas as variáveis, utilizando, com base no teste t ($p=0,05$), todos os efeitos que exerçam influência significativa ($p < 0,05$).

2.3.3 Caracterização dos Revestimentos

a) Caracterização morfológica

Os depósitos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura, modelo VP-SEM LEO 1450 (Labmed – UERJ). As amostras foram adaptadas ao suporte com fita condutora e as análises foram realizadas em alto vácuo, em modo de elétrons secundários, usando tensões de 20 kV.

b) Caracterização eletroquímica

Os depósitos foram analisados eletroquimicamente realizando ensaios de corrosão. Para a avaliação da corrosão dos sistemas substrato/revestimento, primeiramente foi determinado o potencial de circuito aberto (OCP) de cada eletrodepósito em solução de 0,1 mol/L Na₂SO₄ e sob agitação de 100 rpm. Foram realizados os ensaios de polarização por varredura linear na mesma solução

anteriormente citada, variando o potencial de $-1 V_{ESS}$ a $1 V_{ESS}$ e velocidade de varredura de 1 mV/s .

O contra eletrodo utilizado foi um fio de platina, o qual era previamente decapado com HNO_3 20% v/v, lavado com água deionizada e álcool e posteriormente seco com jato de ar quente.

Posteriormente foi realizada uma varredura linear em torno do potencial estabilizado ($\pm 10 \text{ mV}$) em uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV/s}$ para a determinação da resistência de polarização linear (R_p). Um exemplo do ensaio de R_p é apresentado na Figura 17.

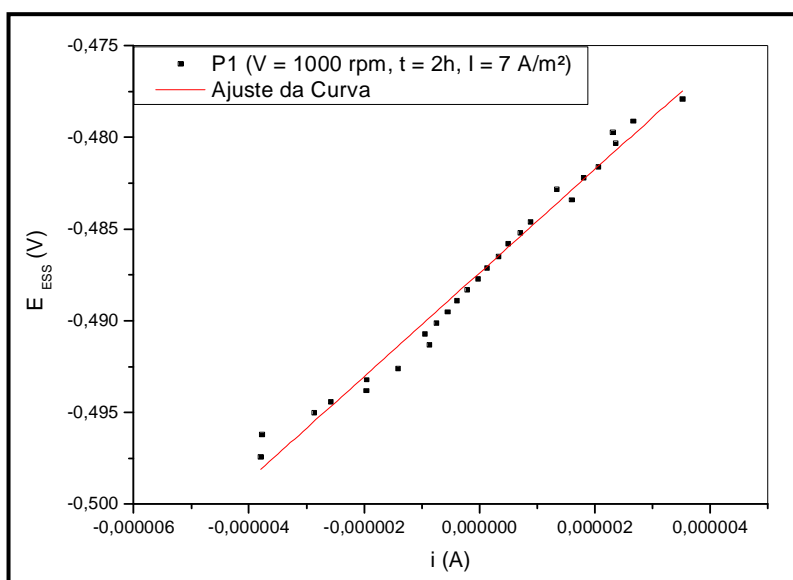


Figura 17: Gráfico de resistência a polarização $\pm 10 \text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto (OCP) em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol/L}$ de um revestimento de cobre.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Primeira etapa: Estudo do modo de agitação, do efeito da composição do banho eletrolítico e da densidade de corrente utilizada.

3.1.1 Curvas de Polarização Catódica

Para avaliar o efeito do modo de agitação, curvas de polarização catódicas foram realizadas a fim de posteriormente, selecionar valores de densidade de corrente para a produção dos revestimentos compósitos de $\text{Cu}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ sob o substrato de aço carbono.

As Figuras 18 e 19 apresentam as curvas de polarização do aço carbono em solução de CuSO_4 na ausência e presença de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, levantadas variando-se o modo de agitação do banho. Os objetivos principais desse experimento foram selecionar valores de I apropriados para os ensaios de eletrodeposição, além de verificar uma possível influência do tipo de agitação utilizada para a produção dos revestimentos compósitos. É importante ressaltar que o citrato de sódio foi selecionado por ser um conhecido ligante para íons Cu^{2+} (UKSENE; SURVILA; ZUKAUSKAITÉ, 1996; RODE *et al.*, 2004) além de um bom agente peptizante para a alumina (BUND; THIEMIG, 2007).

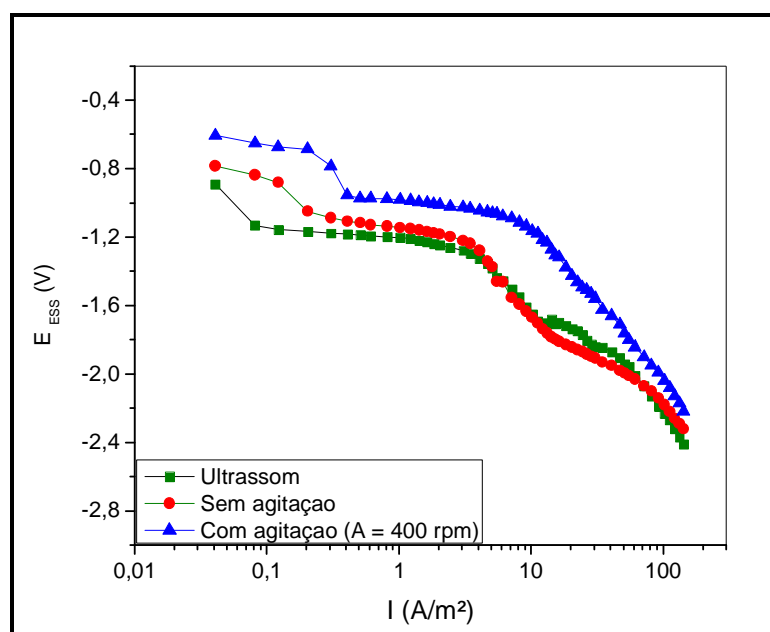


Figura 18: Curvas de polarização catódica do aço carbono contendo CuSO_4 e $\text{CuSO}_4 + \text{Citrato de sódio}$ em diferentes condições de deposição.

É possível observar a partir da Figura 18 que a condição com agitação prévia e posterior continuação da agitação durante o experimento (representada na curva “com agitação”) apresentou uma despolarização significativa do substrato em comparação com os outros dois métodos. Vale ressaltar que à medida que ocorre despolarização, maior é a redução dos íons Cu^{2+} , carreando a partir de sua esfera (camada) de solvatação, as partículas de alumina para a superfície do substrato de aço (WU *et al.*, 2004). Comportamento semelhante foi verificado para as curvas obtidas em meio sem citrato.

As curvas de polarização obtidas a partir de banhos contendo CuSO_4 e CuSO_4 + Citrato de sódio com e sem a adição de partículas de γ - alumina sob agitação ultrassônica são apresentadas na Figura 19. As curvas de polarização não apresentaram diferenças relevantes entre os banhos de CuSO_4 com as partículas de alumina e sem as mesmas. Embora as curvas apresentadas tenham sido obtidas na condição de agitação ultrassônica, o mesmo comportamento foi observado para as curvas obtidas nas outras condições de agitação (*itens ii – agitação prévia constante e no momento da deposição a agitação cessava e iii – agitação magnética prévia e contínua durante a deposição da seção 3.1 dos Materiais e Métodos*). Esse resultado era esperado uma vez que as partículas não deveriam participar de nenhuma reação de redução, mas apenas ser incorporadas no processo de deposição (HOVESTAD; JANSSEN, 1995).

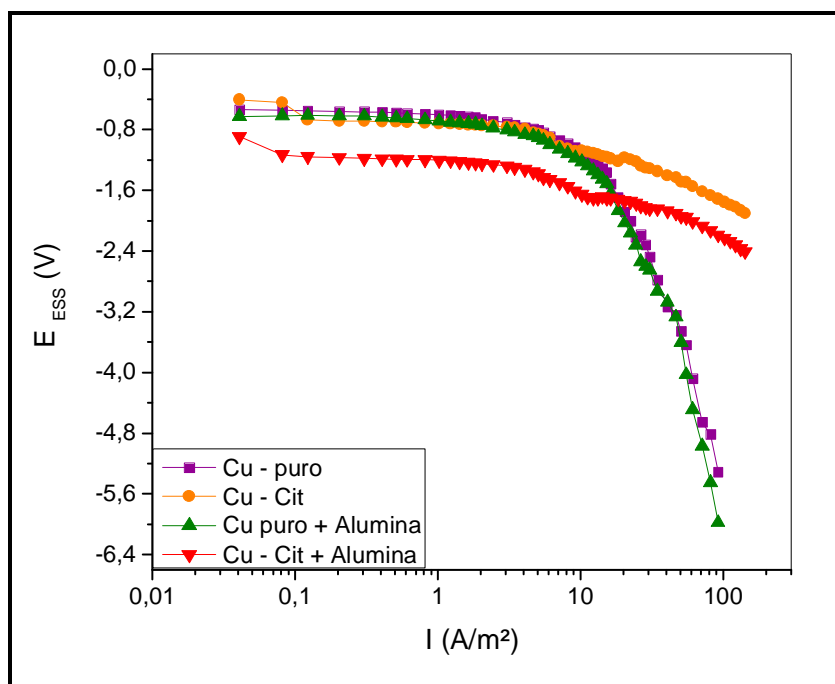


Figura 19: Curvas de polarização catódica do aço carbono contendo $CuSO_4$ e $CuSO_4$ + Citrato de sódio com e sem a adição de partículas de γ - alumina na condição de agitação ultrassônica.

Por outro lado, uma diferença maior foi observada para os banhos que também continham citrato de sódio. A diferenciação entre as curvas obtidas para os banhos contendo ou não o ligante citrato já foi verificada anteriormente (BARCELOS *et al.*, 2010). Nota-se que a curva levantada sem a presença de citrato de sódio apresenta uma aguda polarização do substrato na região onde a deposição dos íons cobre é controlada por transferência de massa (a partir de densidades de corrente de aproximadamente $4 A/m^2$). Esta região quase não é observada na curva obtida a partir do banho que também contém citrato de sódio.

Contudo, a presença da alumina nesse banho causou uma maior polarização no substrato, embora o perfil da curva não tenha sido modificado. Isso poderia representar uma dificuldade maior na redução do cobre e, provavelmente, na incorporação das partículas de alumina.

3.1.2 Estudos Morfológicos

A avaliação da morfologia das camadas produzidas nos dois tipos de banho por microscopia eletrônica de varredura, nas condições anteriormente indicadas (item 5.1.1), são apresentadas na Figura 20.

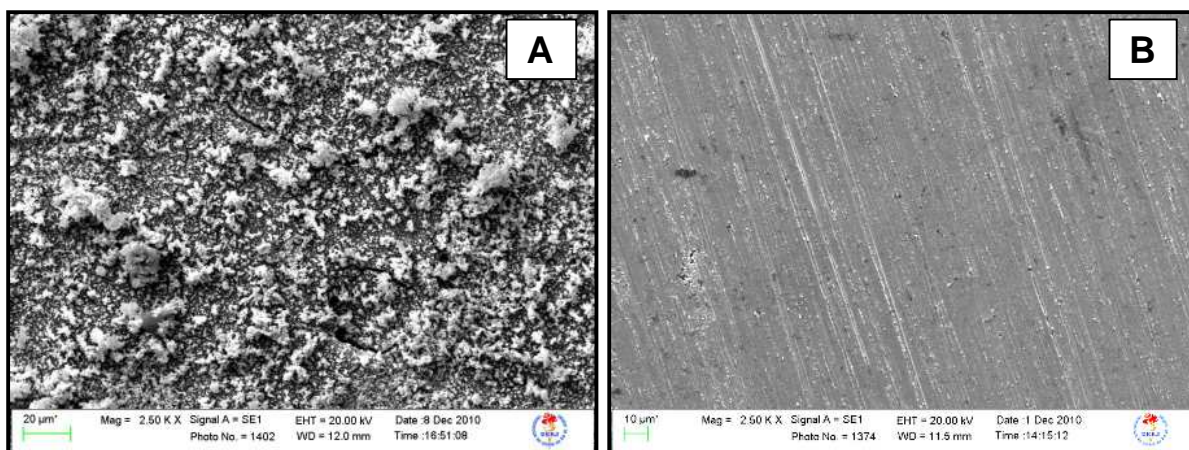


Figura 20: Exemplos das morfologias dos depósitos de Cu-alumina produzidos em $I = 30,0 \text{ A/m}^2$ e obtidos a partir de banhos sem (A) e com (B) citrato de sódio (Ampliação: 2500x).

Os depósitos produzidos a partir do banho de sulfato de cobre + alumina (doravante denominado $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$), apresentado na Figura 20A, possuíam aparência enegrecida e sem brilho independente da densidade de corrente usada. Tais depósitos também eram pouco aderentes desprendendo-se do substrato já na limpeza após a deposição. As análises morfológicas dos revestimentos obtidos nestas condições mostraram superfícies irregulares e grosseiras. Essa é uma característica dos revestimentos de cobre a partir de banhos ácidos e/ou sem aditivos ou complexantes (LAGO, 1993). Por outro lado, nas camadas produzidas a partir de banhos contendo também citrato de sódio e alumina (doravante denominado $\text{CuCit-Al}_2\text{O}_3$) (Figura 20B), algumas diferenças puderam ser observadas.

Adicionalmente, as análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) apresentam um mapeamento de alumínio incorporado nas condições estudadas e são apresentadas na Figura 21.

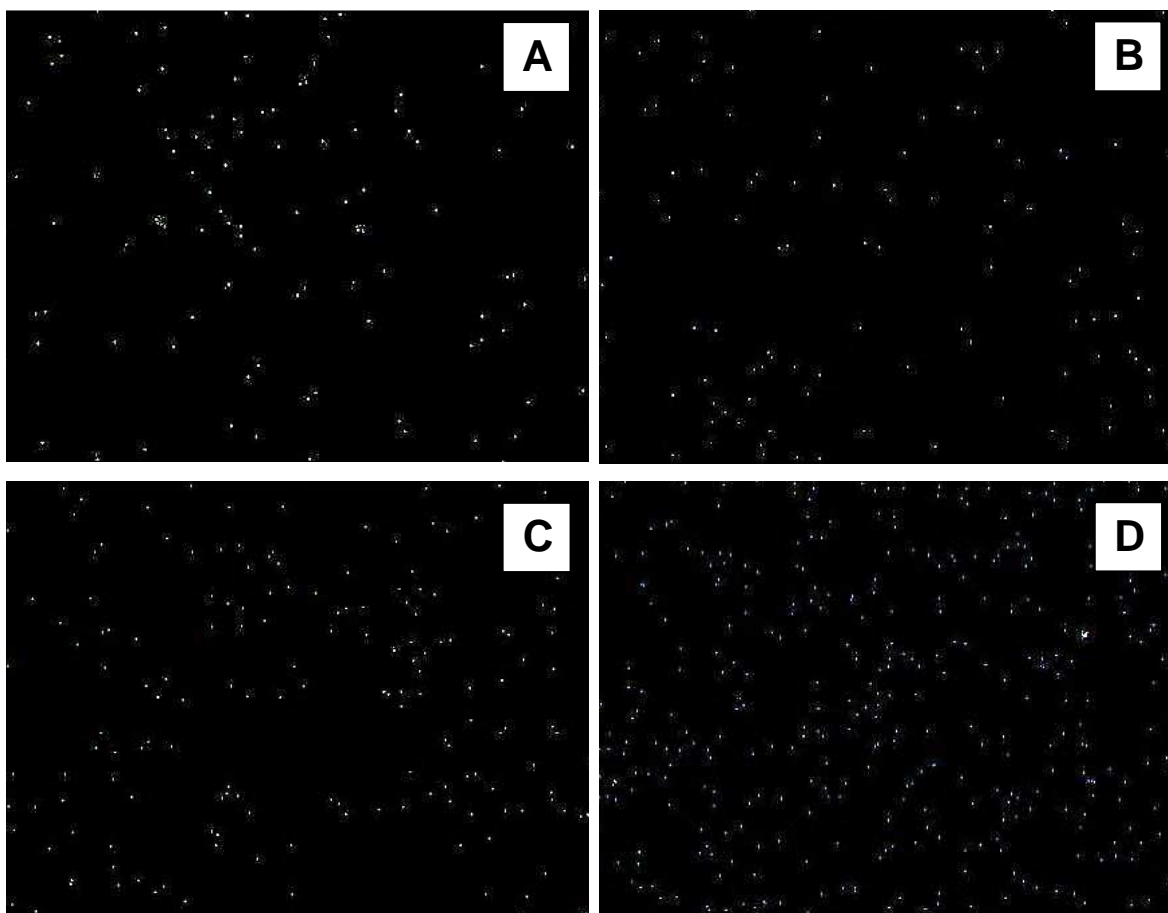


Figura 21: Mapeamento do teor de alumínio nos depósitos obtidos a partir do banho sem citrato e agitado por US (A), do banho com citrato e sob agitação por US (B), sem agitação magnética durante o ensaio (C), com agitação magnética durante o ensaio (D) em $I = 4,0 \text{ A/m}^2$.

Primeiramente, os efeitos da densidade de corrente e, principalmente, do modo de agitação, atuaram de maneira decisiva na incorporação de partículas de alumínio. As camadas produzidas em menores densidades de corrente (4 A/m^2) foram mais homogêneas, tanto nos banhos com ultrassom, quanto naqueles produzidos com agitação prévia, e com agitação prévia e continuada durante o experimento. Em comparação com o banho $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, foram obtidas camadas com coloração vermelha brilhante e com morfologia mais homogênea e refinada. Os grãos aparentaram ter tamanho muito pequeno.

Nos revestimentos produzidos sob agitação por ultrassom (Figuras 21A e 21B) a incorporação da alumina foi inferior àquela obtida nos banhos com agitação magnética durante o ensaio (Figura 21D), independente do banho utilizado. Esse efeito é bem pronunciado quando o banho $\text{CuCit-Al}_2\text{O}_3$ é analisado, como é possível verificar pelas Figuras 21B a 21D. As análises de EDS mostraram que a maior incorporação de alumínio ocorreu no revestimento produzido a partir de banho

CuCit-Al₂O₃, com agitação continuada antes e durante a deposição (Figura 21D), na menor densidade de corrente estudada (4 A/m²). Desse modo, em função da melhor qualidade dos revestimentos produzidos, optou-se pela continuação dos experimentos em meio contendo também citrato de sódio

3.1.3 Teor de Cobre e Alumina nos Revestimentos e Eficiência de Corrente Catódica

O teor dos componentes (Cu e γ -Al₂O₃) dos revestimentos produzidos assim como a eficiência de corrente catódica são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Teores de cobre e alumina nos revestimentos de Cu/ γ -Al₂O₃ a partir do banho CuCit-Al₂O₃, com diferentes valores de agitação.

Ensaio	Agitação magnética prévia e continuada (rpm)	I (A/m ²)	Ef (%)	%m/m Cu	%m/m Al ₂ O ₃
1	400	4	86	99,887	0,113
2	400	30	36	99,463	0,537
3	300	4	74	99,323	0,677
4	300	30	52	99,684	0,316
5	200	4	81	99,304	0,696
6	200	30	38	99,640	0,360
7	100	4	85	99,900	0,100
8	100	30	60	99,735	0,265

Todos os depósitos produzidos a partir do banho CuCit-Al₂O₃, sob agitação prévia e continuada, foram aderentes, sendo que os maiores valores de eficiência catódica foram obtidas nas condições 1 ($I = 4$ A/m² e $A = 400$ rpm) e 7 ($I = 4$ A/m² e $A = 100$ rpm) da Tabela 10. Um elevado valor de eficiência também foi observado na condição 5 ($I = 4$ A/m² e $A = 200$ rpm). Por outro lado, as menores eficiências catódicas foram obtidas nas condições de maior densidade de corrente, 30 A/m², independente dos valores de velocidade de agitação utilizados.

Estudos anteriores mostraram que baixos valores de densidade de corrente favorecem a deposição do cobre, aumentando a eficiência catódica para a deposição da liga Cu-Co a partir de banhos de citrato (SILVA *et al.*, 2008). Os mesmos autores mostraram que aumento da densidade de corrente favoreceu a ocorrência de outras reações paralelas, como por exemplo, a redução dos íons H⁺ da água. Neste caso, a deposição de cobre diminui e a eficiência decai.

O aumento da velocidade de agitação também favorece o transporte das espécies que sofrerão redução para a superfície do eletrodo aumentando assim a eficiência catódica (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1982). Porém, nas condições destes experimentos, não foi possível observar uma relação direta entre a velocidade de agitação e a eficiência de corrente.

O teor de cobre depositado, em cada caso, foi sempre superior a 99 % m/m, independente da velocidade de agitação e densidade de corrente empregadas. A maior quantidade de alumina (aproximadamente 0,7 % m/m) foi obtida em condições de $I = 4 \text{ A/m}^2$ e em velocidades de agitação intermediárias ($A = 200 \text{ rpm}$ e $A = 300 \text{ rpm}$).

Adicionalmente, o presente resultado mostra que não há, aparentemente, uma relação direta entre a velocidade de agitação durante a eletrodeposição ou a densidade de corrente, isoladamente, e a incorporação de alumina na camada. Uma relação conjunta entre estes parâmetros deve, provavelmente, contribuir para o aumento de alumina na camada. Contudo, estas quantidades ainda são muito pequenas, se comparadas com aquelas apresentadas na literatura (faixa de 4 %m/m a 8 % m/m) (BUND; THIEMIG, 2007; WU *et al.*, 2004).

3.1.4 Comparação da Velocidade de Agitação

Embora a literatura relate o uso de concentrações de alumina nas suspensões bem superiores às aquelas apresentadas na Tabela 6 (*item 3.1 dos Materiais e Métodos*) (BUND, THIEMIG, 2006; 2007), as condições dos experimentos 1, 9 e 10 desta mesma tabela foram descartadas por não possibilitarem manter uma maior quantidade de alumina suspensa (30 g/L e 80 g/L), sendo selecionada, portanto, a concentração de 20 g/L para continuação dos experimentos. Os teores de Cu e Al_2O_3 são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Teores de Cu e Al₂O₃ obtidos a partir dos ensaios 2 a 10 da Tabela 6 da Seção 3.1 dos Materiais e Métodos.

Ensaio	Tempo de Agitação Prévia (h)	Agitação prévia (rpm)	Velocidade de agitação durante o experimento (rpm)	I (A/m ²)	%m/m Cu	%m/m Al ₂ O ₃
2	4	400	400	30	99,412	0,588
3	4	400	1100	4	98,516	1,484
4	4	400	1100	30	97,922	2,078
5	4	500	1100	30	99,236	0,764
6	5	500	1100	30	98,981	1,019
7	6	500	1100	30	98,871	1,129
8	5	500	1100	30	99,678	0,322

Verificou-se ainda que, ao se utilizar um valor de agitação prévia diferente daquela empregada durante o processo, não resultou em um aumento substancial em relação à incorporação das partículas de alumina. Por outro lado, o uso de 1100 rpm no período de agitação prévia ocasionou projeção da solução e perda do material particulado. Por este motivo, esta condição também foi descartada.

Levando em conta os experimentos remanescentes, todos os parâmetros exerceram pequena influência no teor de alumina depositado. A partir dos resultados apresentados na Tabela 11 é possível observar que tanto o aumento do tempo de agitação prévia quanto o aumento da densidade de corrente exercem um aumento no teor de alumina no revestimento, mantendo constantes todos os demais parâmetros. No entanto, a diminuição da velocidade de agitação do banho mostra que aumento da quantidade de alumina incorporada.

Mantendo o tempo de 4h, a concentração de 20 g/L de alumina e a agitação prévia de 800 rpm (máximo valor onde não se observou projeção do material), foram levantadas curvas de polarização galvanostáticas, variando-se a velocidade de agitação no momento da deposição (1100 rpm, 900 rpm e 800 rpm). Estes resultados são apresentados na Figura 22.

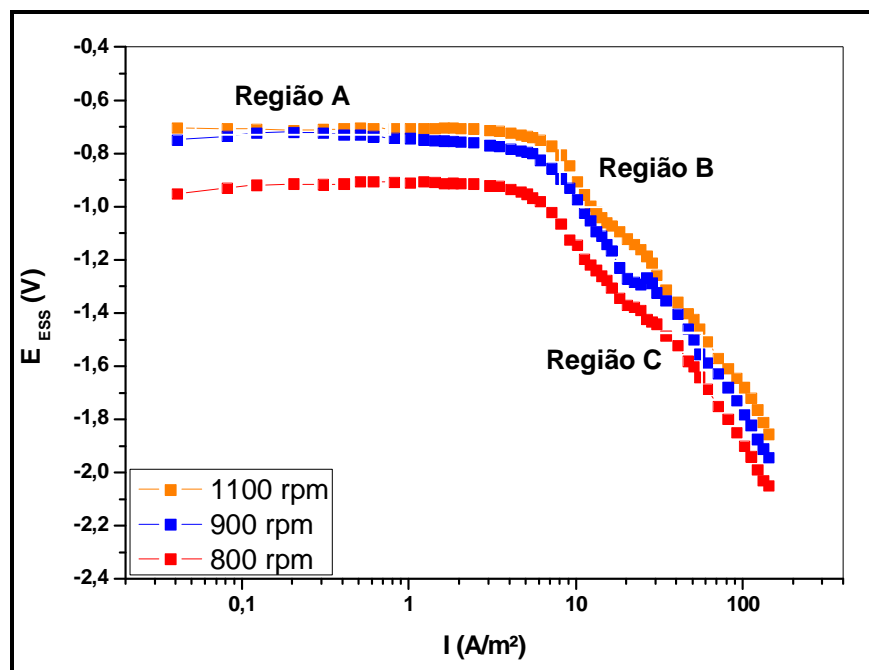
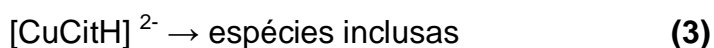
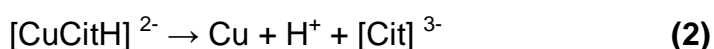
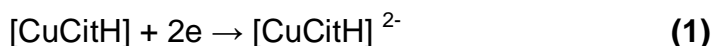


Figura 22: Curvas de polarização galvanostática do aço carbono, obtidas a partir de banhos contendo CuSO_4 + citrato de sódio e partículas de γ - Al_2O_3 , testando três velocidades de agitação durante o procedimento (800, 900 e 1100 rpm).

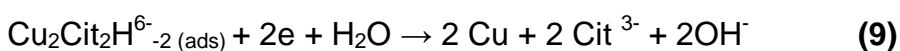
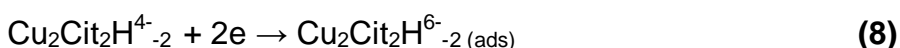
Estas curvas permitem visualizar melhor o processo de deposição do cobre a partir de banhos de citrato de sódio, variando a velocidade de agitação e a densidade de corrente. A Figura 22 mostra que embora a região em que a deposição do cobre é controlada por transferência de massa esteja presente (Região B), o efeito da polarização do substrato não é tão agudo como no caso do banho contendo apenas CuSO_4 (Figura 19), em função do processo proposto para deposição deste metal a partir de complexos de citrato envolver uma etapa prévia de dissociação do complexo próxima à superfície do catodo (FARIAS *et al.*, 2008).

Estes resultados concordam com o mecanismo proposto por Chassaing Quang e Wiart (1986) para a deposição do cobre em banhos de citrato de sódio. Estes autores propuseram que o mecanismo de descarga dos complexos formados entre o Cu-Citrato na faixa de concentrações do ligante citrato entre 0,5 e 0,8 mol/L e pH próximo a 5,0 pode ocorrer a partir das reações apresentadas a seguir:



No mecanismo, o complexo [CuCitH] é reduzido sem dissociação prévia (Reação 1). A redução dos complexos de cobre [CuCitH]²⁻, segue dois caminhos: podendo ser dissociado na superfície do eletrodo (Reação 2) ou ser diretamente incorporado na deposição (Reação 3). A real composição de espécies inclusas não é conhecida. Como consequência das Reações 2 e 3, a superfície do eletrodo se encontrará com excesso de agente complexante, [Cit]³⁻ e/ou algumas espécies inclusas, as quais podem bloquear uma fração da área superficial. Esta pode ser a razão da polarização observada na Região B da Figura 20. O ânion [Cit]³⁻ pode difundir para o seio da solução e provavelmente complexar espécies metálicas (Reação 4). A inclusão direta da redução de complexos de cobre (Reação 3) é geralmente proporcional a corrente aplicada e a concentração de [CuCitH] na superfície.

O modelo proposto por Rode *et al.* (2004) está qualitativamente em concordância com o modelo sugerido por Chaissang et al (1987) com respeito a existência de espécies adsorvidas geradas na superfície do eletrodo durante a redução, as quais poderiam bloquear a superfície e aumentar o sobretensão. No entanto, este modelo concorda mais com os resultados apresentados na Figura 20. Rode *et al.* (2004) sugerem que as espécies adsorvidas/bloqueadoras é o ânion Cu₂Cit₂H⁶⁻_{-2 ads}, e não o íon Cit³⁻ como mostra a Reação 5. Por esse motivo, o modelo proposto pelos autores é apresentado pelas reações a seguir:



As Reações 6 e 7 (Região A da curva da Figura 22) apresentam a descarga direta sobre sítios livres (não bloqueados) de íon cúprico e de pseudo espécies de CuCit⁻ respectivamente. Essas reações são influenciadas pela velocidade de agitação sendo deslocadas para maiores valores de densidade de corrente. As Reações 8 (Região B da curva da Figura 22) e 9 Região C da curva da Figura 22) mostram o processo de descarga do íon dímero Cu₂Cit₂H⁶⁻₋₂, passando através de um intermediário adsorvido (Região B).

É possível observar ainda na Figura 22, que na velocidade de agitação de 1100 rpm a curva de polarização apresentou uma despolarização do substrato

quando comparada às curvas com velocidade de agitação de 800 e 900 rpm. Essa despolarização pode favorecer a deposição dos íons Cu^{2+} e conseqüentemente a incorporação de partículas de alumina, uma vez que tais partículas possivelmente são carregadas a partir das esferas de solvatação do íon (WU *et al.*, 2004).

Por outro lado, na velocidade de agitação de 800 rpm ocorreu uma polarização no substrato de aço. Este efeito pode causar um decréscimo na deposição dos íons Cu^{2+} , pois há maior dificuldade para a redução desse íon na superfície do eletrodo. Esta velocidade diminuiu sensivelmente o problema de projeção das partículas (observado nas velocidades de 900 e 110 rpm), sendo portanto, escolhida para continuação dos trabalhos.

3.2 Modificação na Segunda Metodologia: Implementação de uma Segunda Metodologia Para a Produção dos Revestimentos Compósitos

Após as etapas iniciais, uma nova metodologia foi implementada para a produção dos revestimentos compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando um sistema de eletrodo rotatório acoplado ao potenciostato. As partículas de alumina usadas nesta etapa de produção dos revestimentos compósitos tinham tamanho em torno de 40 μm , estando em conformidade com a literatura, que reporta a maior possibilidade aglomeração dessas partículas com a diminuição no seu tamanho (TUAWERI; WILCOX, 2006). Além disso, a obtenção destas partículas em tamanhos menores demandava muito tempo e trabalho para se obter a quantidade desejada para adição ao banho. Como isso poderia tornar inviável a aplicação destes revestimentos, optou-se por usar um tamanho maior de partícula.

Como o sistema foi modificado, novas curvas de polarização do substrato de aço foram levantadas, nestas novas condições. Entre estas curvas, aquelas produzidas com velocidade de varredura, v , de 1 mV/s (Figura 23) mostraram-se mais similares ao processo de deposição observado pelas curvas galvanostáticas da Figura 22, sendo, portanto esta a condição escolhida para outras avaliações.

Analisando os efeitos do tempo de agitação prévia sobre o perfil das curvas de polarização, verificou-se somente uma pequena polarização, embora não significativa, na condição de 6 h de agitação prévia. Logo, pela avaliação apenas das curvas de polarização, portanto, não foi possível inferir qualquer influência

direta do tempo de agitação prévia no processo de deposição do material compósito.

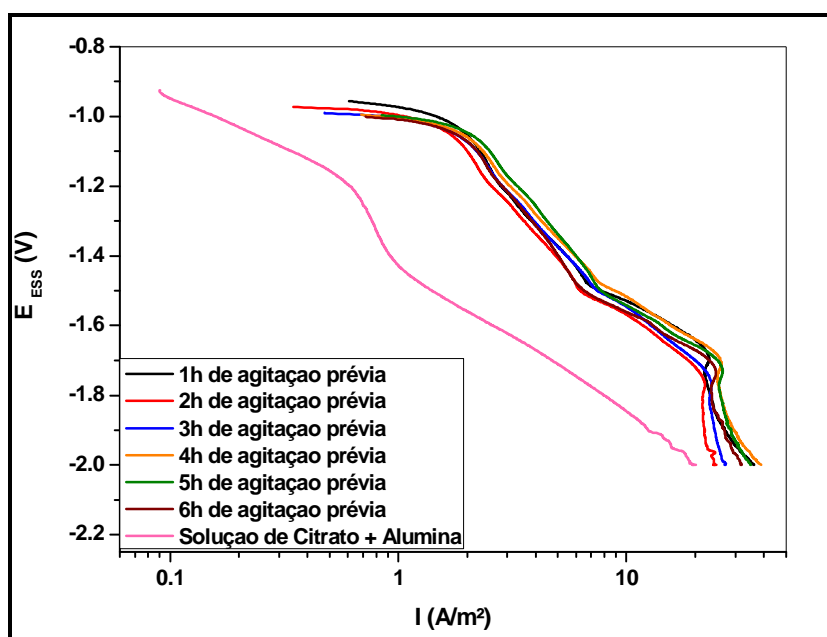


Figura 23: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono em diferentes tempos de agitação prévia, obtidas a partir de banhos contendo CuSO_4 0,02 mol/L+ citrato de sódio 1,00 mol/L (Banho 2) na presença e ausência de partículas de γ - alumina (20 g/L) para $v = 1$ mV/s .

Para efeito de comparação, levantou-se também a curva de polarização do eletrodo de aço em meio contendo citrato de sódio + alumina (sem CuSO_4), a qual é também apresentada na Figura 23. Verificou-se uma brusca polarização em relação às curvas obtidas em eletrólitos que também continham CuSO_4 . Este comportamento pode indicar que o citrato poderia ter se reduzido ou adsorvido à superfície do eletrodo, participando diretamente do processo de redução.

Embora não haja consenso na literatura sobre o tempo prévio de agitação que deva ser empregado para a produção de revestimentos compósitos, há uma tendência mostrando que o aumento deste parâmetro resulta na maior incorporação das partículas ao revestimento (ZHENG; AN, 2007; TUAWERI; WILCOX, 2006).

A fim de tentar verificar as características do aumento de incorporação de partículas na matriz metálica, na presente dissertação, foram selecionados valores de potencial e tempos de agitação prévia para a deposição dos revestimentos compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir do banho $\text{CuCit}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Contudo, o tempo para as eletrodeposições realizadas, após 1, 3 e 5h de agitação prévia, nos valores de

potenciais determinados com base nas curvas de polarização da Figura 23 (-1,20; -1,50; -1,75 V), tornou-se extremamente longo, muito maior do que o que foi previsto (2 horas) pelos cálculos da Equação (2).

Além disso, a massa de revestimento depositada nestas condições ficou bem menor que o valor determinado também pela Equação (2) (5 mg). Esse resultado indica que alguma reação paralela poderia estar ocorrendo, dificultando a deposição do revestimento. Com base no que foi visto anteriormente para a curva de polarização da solução de citrato + alumina (Figura 23) referente à possível redução ou adsorção do citrato de sódio na superfície do eletrodo, resolveu-se fazer um estudo mais detalhado do efeito dos componentes do meio, principalmente do ligante, no processo de deposição do material composto.

Estes ensaios incluíram um estudo voltamétrico em conjunto com a microbalança de cristal de quartzo. Os ensaios de voltametria cíclica e as correspondentes variações de massa em função do potencial aplicado, realizados em solução contendo somente o ligante citrato, são mostrados nas Figuras 24A e 24B, respectivamente.

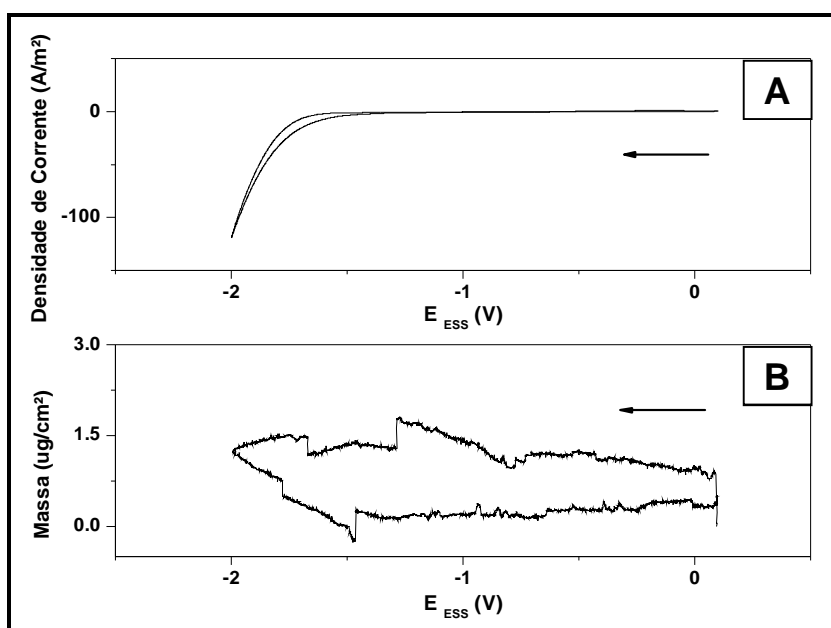


Figura 24: (A) Voltametria Cíclica e (B) variação de massa com o potencial de um sensor de quartzo revestido com ouro, obtido a partir de banhos contendo apenas citrato de sódio 1,00 mol/L. Velocidades de agitação prévia = contínua = 800 rpm; velocidade de varredura constante = 1 mV/s.

A voltametria cíclica da solução de citrato de sódio (Figura 24A) na faixa de potencial sob estudo mostra uma polarização do eletrodo em potenciais mais

negativos que $-1,5 V_{(ESS)}$, o que é coerente com a região de redução de íons H^+ . Isto significaria que a única reação de redução presente seria a redução da água. A Figura 24B apresenta o respectivo resultado de variação de massa com o potencial aplicado durante o período do experimento voltamétrico.

É possível notar que há acréscimo de massa no decorrer da voltametria cíclica indicando que, embora em pequena proporção, o ligante citrato deve se adsorver na superfície do eletrodo de ouro. Este resultado está de acordo com o que foi observado previamente na literatura pelo mecanismo proposto por Chaissang *et al.*(1987) apud Farias *et al.* (2008).

Assim, a redução de cobre deve ser precedida por uma etapa de dissociação química do complexo, causando um deslocamento de potencial e a maior dificuldade para a deposição do cobre na superfície do eletrodo de trabalho (BRAGA; SENNA; LAGO, 2012). Desse modo, a adsorção do ânion citrato à superfície do eletrodo pode estar bloqueando os sítios ativos da superfície, causando a polarização observada na Figura 23. Este efeito pode ser responsável pelo decréscimo da velocidade do processo de deposição e, conseqüentemente, a incorporação de alumina à matriz metálica.

Diante dos resultados apresentados, testou-se outro ligante comumente usado para Cu^{2+} , pirofosfato de sódio, por apresentar potenciais zeta ainda mais negativos do que o citrato de sódio, o que poderia favorecer a dispersão das partículas de alumina na solução (BUND; THIEMIG, 2007; JOHANNSEN; PAGE; ROY, 2000). O novo banho, contendo o metal, o ligante e a alumina, será doravante denominado como CuPirofosfato- Al_2O_3 .

Desse modo, experimentos foram conduzidos nestas novas condições. A Figura 25 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono em diferentes tempos de agitação prévia em banho contendo $CuSO_4$ 0,02 mol/L+ pirofosfato de potássio 0,90 mol/L e partículas de γ - alumina (20 g/L), levantadas com velocidade de varredura de 1mV/s.

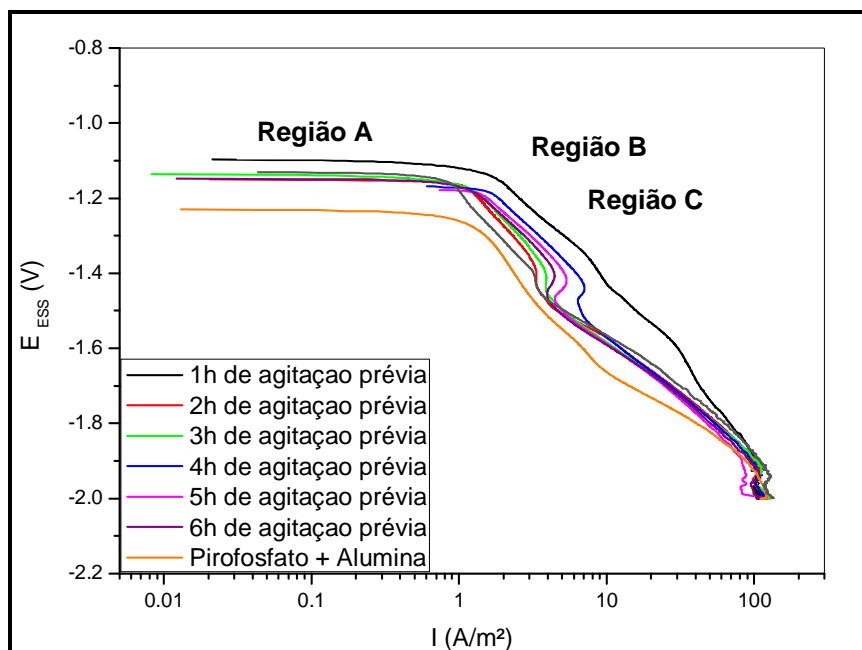
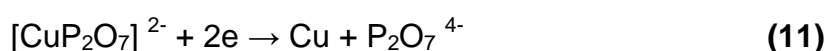
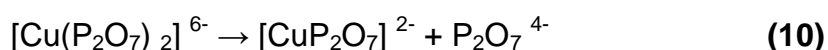
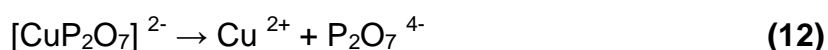


Figura 25: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono em diferentes tempos de agitação prévia, obtidas a partir de banho contendo CuSO_4 0,02 mol/L+ pirofosfato de potássio 0,90 mol/L e partículas de γ - alumina (20 g/L); $v = 1$ mV/s.

Para melhor compreensão dos resultados apresentados na Figura 25, o processo de redução do cobre a partir do banho de pirofosfato proposto por Orekhova e Andryushchenko (1978) *apud* Senna (1991) é apresentado a seguir. Este mecanismo consiste de duas etapas, sendo a primeira a dissociação de um ânion pirofosfato do complexo, seguida da redução do cobre. As reações do processo de redução são apresentadas a seguir:



Ou



A Reação 10 (Região A da Figura 25) representa a etapa química do processo e se tem a presença do intermediário $[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$, espécie comprovada em pH acima de 7,5, enquanto que a Reação 11 (Região B da Figura 25) representaria a etapa eletroquímica. A adsorção do ânion à superfície deve-se, provavelmente, às moléculas de água ligadas diretamente ao metal, sabendo-se

que o íon cobre em solução forma complexos estáveis do tipo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Por último tem-se a Reação 13 que representa a redução do próprio íon metálico presente em solução, após a dissociação química do complexo apresentado na Reação 12 (Região C da Figura 25).

Verifica-se que há uma diferenciação mais relevante nas curvas de polarização do aço neste meio, ocorrendo uma despolarização mais significativa em 1 h de agitação prévia (ANEXO 3). Nesta mesma figura é apresentada a curva levantada no meio contendo apenas o ligante e verifica-se que a polarização observada não foi tão acentuada como no caso do citrato de sódio.

Com o mesmo objetivo de verificar a influência do ligante pirofosfato no processo de deposição do material compósito foram realizados ensaios de voltametria cíclica. Os resultados dos ensaios de voltametria cíclica e as correspondentes variações de massa em função do potencial aplicado, realizados em solução contendo somente o ligante pirofosfato + alumina, são mostrados nas Figuras 26A e 26B, respectivamente.

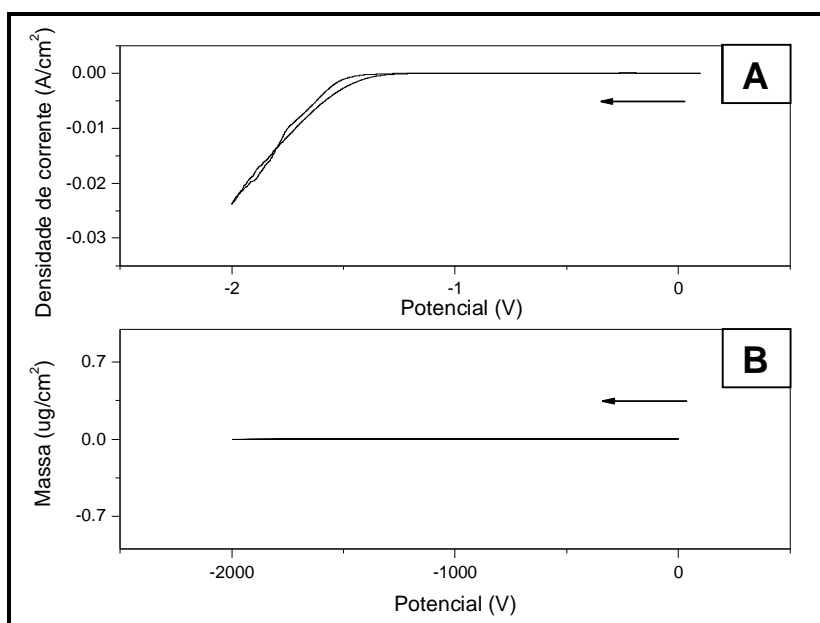


Figura 26: (A) Voltametria Cíclica e (B) variação de massa com o potencial de um sensor de quartzo revestido com ouro, obtido a partir de banhos contendo apenas pirofosfato de potássio 0,90 mol/L+ alumina. Velocidades de agitação prévia = contínua = 800 rpm e a velocidade de varredura constante = 1 mV/s.

Verifica-se nos ensaios de voltametria cíclica da Figura 26A o mesmo comportamento observado para a curva voltamétrica levantada em meio de citrato

de sódio + alumina (Figura 24A), ou seja, uma polarização do eletrodo em potenciais mais negativos que $-1,3 V_{ESS}$, correspondendo à redução da água. No entanto, diferente do que ocorreu na Figura 24B, não houve variação de massa em função do potencial aplicado durante o ensaio de voltametria cíclica (Figura 26B). Este resultado indica que o ligante em estudo não se adsorveu na superfície do eletrodo de ouro e, portanto, não deverá influenciar o processo de eletrodeposição do revestimento bloqueando os sítios ativos superficiais do eletrodo. Conseqüentemente, não era esperado que o pirofosfato de potássio influenciasse negativamente o processo de deposição, bem como a incorporação das partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ao depósito metálico. Na verdade, este ânion é considerado um excelente agente peptizante, estabilizando a suspensão de alumina no banho (BUND; THIEMIG, 2006; 2007).

Com base nos resultados apresentados anteriormente e nas curvas de polarização apresentadas na Figura 25, foram realizados ensaios de eletrodeposição dos revestimentos compósitos $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir do banho $\text{CuPirofosfato-Al}_2\text{O}_3$ com os potenciais ($-1,20 V_{ESS}$; $-1,50 V_{ESS}$ e $-1,75 V_{ESS}$) determinados a partir destas curvas. Verificou-se que não havia diferenças relevantes entre o tempo esperado (2 horas) e aquele realmente utilizado para a realização dos ensaios. Adicionalmente, as massas depositadas eram bem superiores àquelas obtidas para as mesmas condições no banho de citrato. As eficiências de corrente catódica (E_f) foram calculadas com base em uma massa máxima de deposição de 5 mg, e espessura de 2 μm obtida a partir da Equação (2) (*item 3.2.2 dos Materiais e Métodos*). Estes resultados são apresentados na Figura 27.

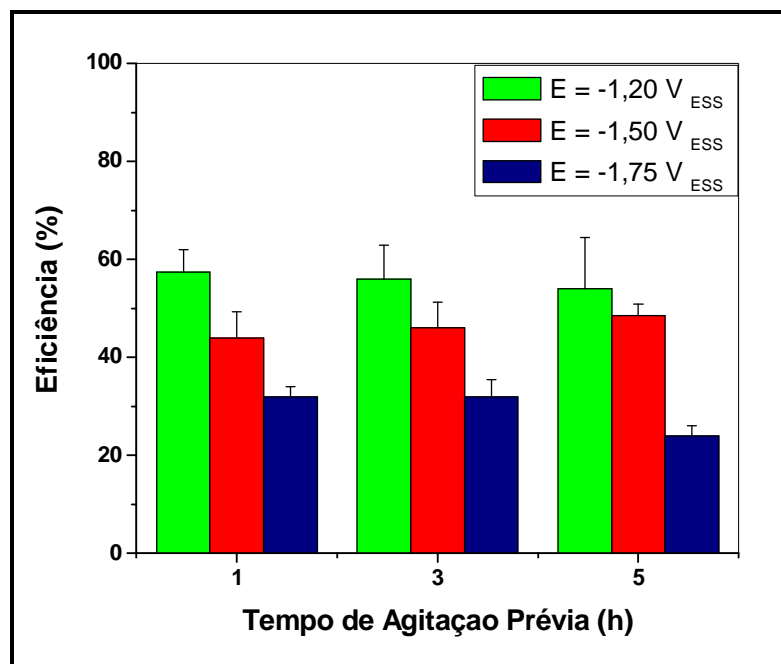


Figura 27: Eficiência de corrente catódica (E_f) em função do tempo de agitação prévia, em diferentes valores de potenciais aplicados para a produção dos revestimentos compósitos, a partir do banho de CuSO_4 0,02 mol/L e $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,90 mol/L com adição de 20 g/L de γ - Al_2O_3 .

É possível perceber o mesmo comportamento para todos os tempos de agitação prévia estudados: o decréscimo da eficiência de corrente catódica com o potencial aplicado. Este efeito era esperado, pois sendo o cobre metálico o componente majoritário do revestimento, sua deposição é favorecida em potenciais menos negativos. O aumento do potencial, por outro lado, estimula outras reações paralelas, como a reação dos íons H^+ da água, ou mesmo do O_2 dissolvido nela, diminuindo desse modo o valor de E_f (SILVA *et al.*, 2008; FARIAS *et al.*, 2008).

Portanto, a maior E_f foi obtida em potenciais de -1,20 V_{ESS}, para todas as condições de tempo de agitação prévia. Este foi o parâmetro que exerceu maior influência sobre E_f , pois as diferenças entre os valores obtidos para os diferentes tempos de agitação prévia, no mesmo potencial aplicado, não foram significativas.

A Figura 28 apresenta os teores de Cu e Al_2O_3 obtidos para os ensaios de eletrodeposição, nas condições apresentadas na Figura 27.

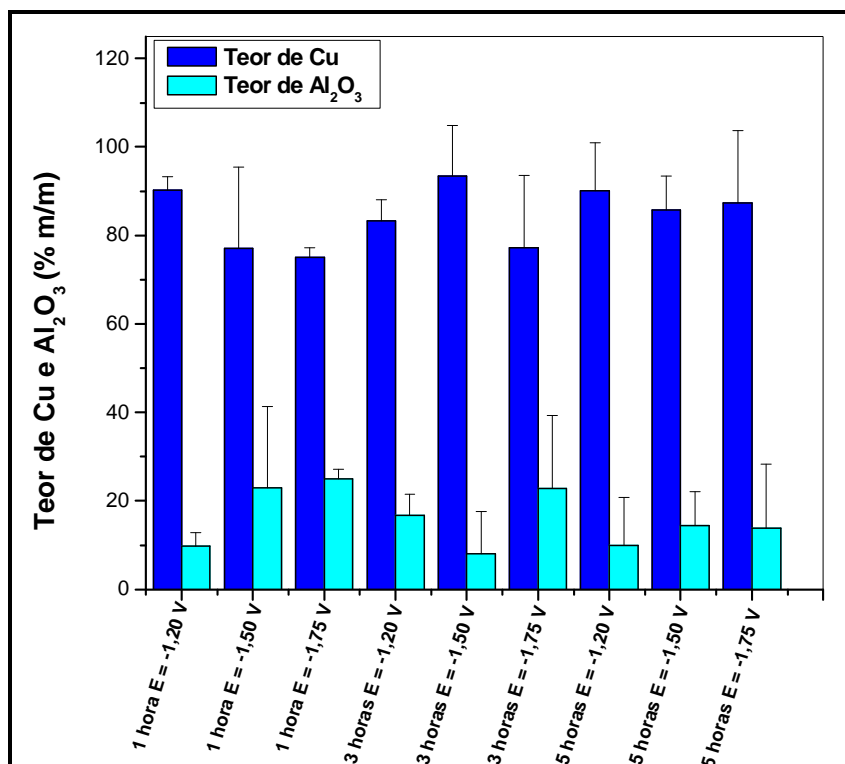


Figura 28: Teor de Cu e Al₂O₃ (%m/m) obtidos a partir de FAAS (Cu) e ICP-OES (Al) na produção dos revestimentos compósitos em banho de CuSO₄ 0,02 mol/L e K₄P₂O₇ 0,90 mol/L.

Nas condições destes experimentos, o teor de alumina incorporado no revestimento compósito variou entre 8 e 25 %m/m valores maiores que os encontrados na literatura (BUND; THIEMIG, 2007; STANKOVIC; GOJO, 1996). Bund e Thiemig (2007) produziram revestimentos compósitos Ni/Al₂O₃ por eletrodeposição usando banho alcalino de pirofosfato (pH = 9,5) em densidade de corrente de 1 A/dm² e obtiveram um teor máximo de alumina de 4 %m/m, um valor aproximadamente três vezes maior que o teor encontrado para banho ácido de sulfamato (pH = 4,3) e duas vezes menor para o teor mínimo obtido nos experimentos deste trabalho.

Enquanto que Stankovic e Gojo (1996) produziram revestimentos compósitos de Cu/ α-Al₂O₃ a partir de uma solução de CuSO₄ 0,5 mol/L e em densidade de corrente de 1 A/dm², obtendo um teor máximo de alumina de aproximadamente 6 %m/m, enquanto que o teor mínimo encontrado foi em torno de 1 %m/m em densidade de corrente de 3 A/dm². Esta quantidade apresenta-se até mesmo inferior a quantidade mínima dos teores apresentados na Figura 28. Os autores justificam

esses valores de teores mínimo e máximo pela mudança no mecanismo o qual as partículas são capturadas e posteriormente incorporadas.

É possível perceber que, para as condições de ensaio com 1 e 5 horas de agitação prévia, o aumento do potencial aplicado para a obtenção dos revestimentos tendeu a produzir camadas com maior teor de alumina no compósito. No entanto, este comportamento não foi verificado para a condição de 3 horas de agitação prévia. Neste caso, também não houve uma tendência direta do tempo de agitação prévia sobre o teor de alumina no depósito.

Embora não tenha sido possível perceber a influência do tempo de agitação prévia no teor das partículas de alumina incorporadas no revestimento compósito, as análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) permitiram notar a influência deste parâmetro na dispersão das partículas no revestimento. Como exemplo, a Figura 29 apresenta as imagens de SEM dos revestimentos produzidos em potencial de $-1,20 V_{ESS}$ de potencial, sob os diferentes tempos de agitação prévia. Para efeito de comparação, a Figura 29 mostra a morfologia das camadas obtidas com o tempo de agitação prévia de 5 h e sob os diferentes potenciais aplicados com diferentes ampliações.

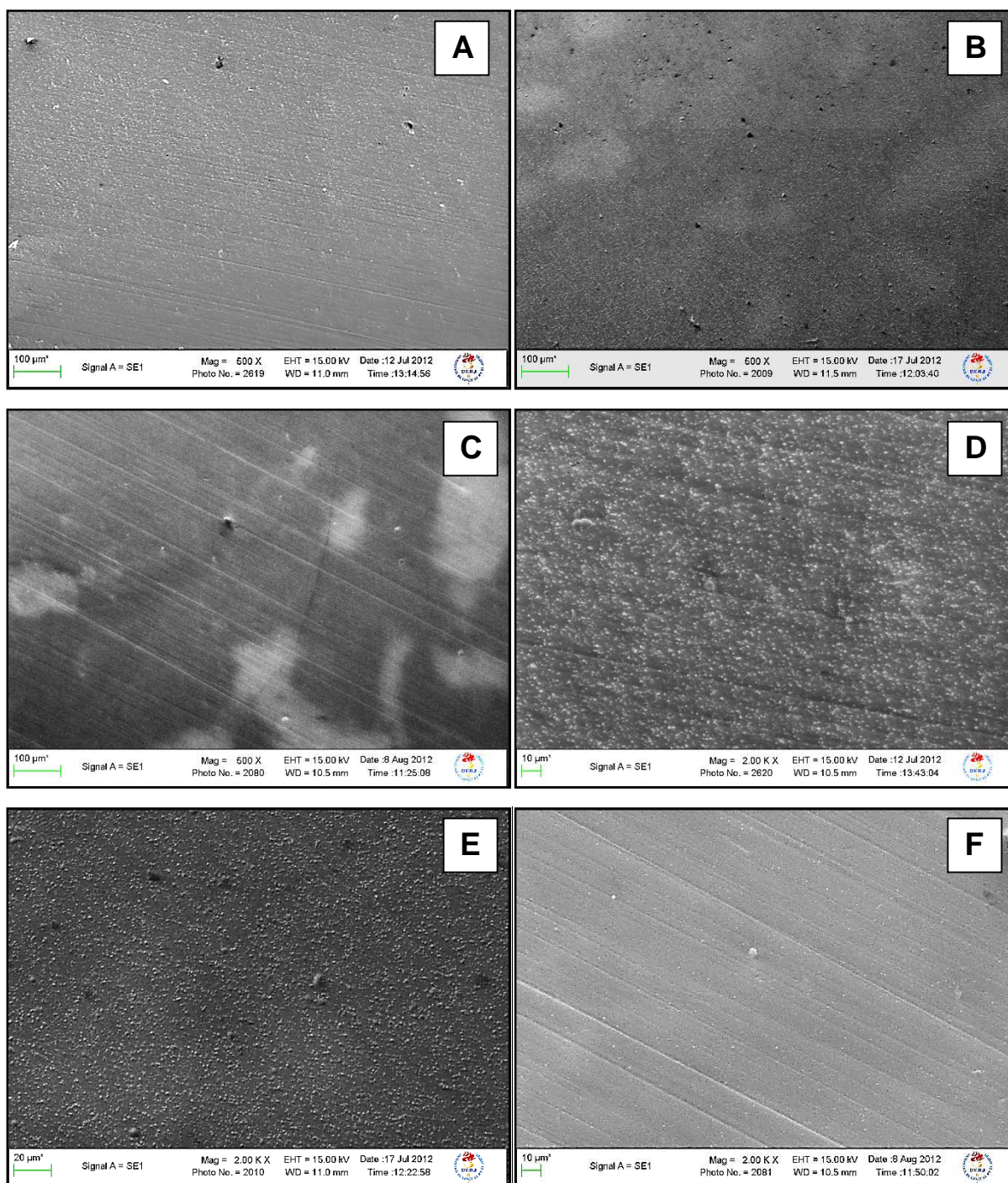


Figura 29: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos revestimentos produzidos com potencial aplicado de $-1,20 V_{ESS}$ variando o tempo de agitação prévia (A,D) 1 hora, (B,E) 3 horas e (C,F) 5 horas (Ampliação: 500x e 2000x respectivamente).

As partículas de alumina incorporadas ao revestimento compósito produzido aparentam estar mais dispersas na condição de 1 hora de agitação prévia. Porém, para o mesmo valor de potencial ($-1,20 V_{ESS}$), o aumento do tempo de agitação prévia influenciou na aglomeração dessas partículas. As Figuras 29B e 29C

apresentam manchas brancas, provavelmente subsuperficiais, nas quais análises de EDS pontuais apresentados na Figura 30 confirmam a presença de alumínio.

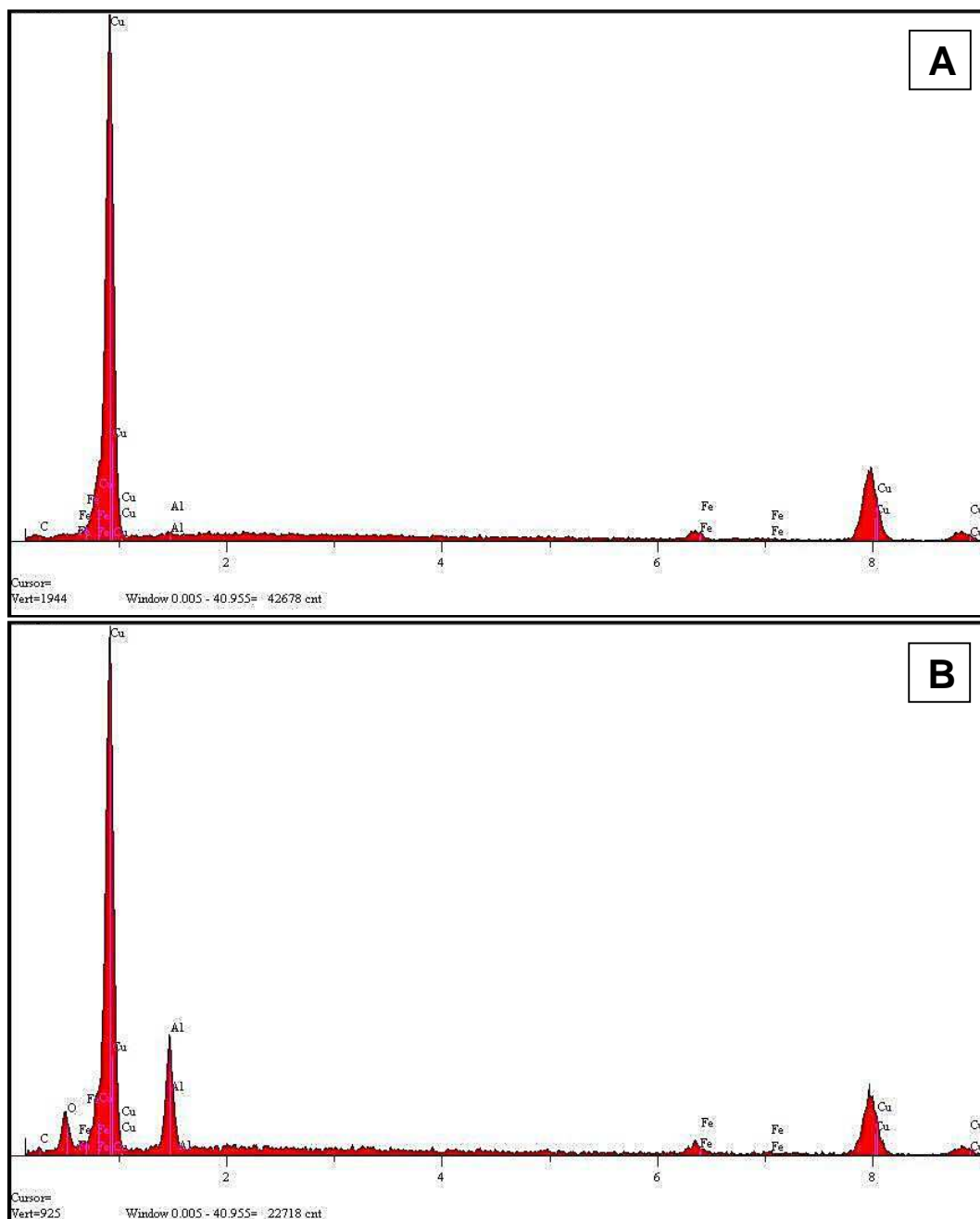


Figura 30: Imagens de EDS pontuais das superfícies dos revestimentos compósitos produzidos com potencial aplicado de $-1,20 V_{ESS}$ variando o tempo de agitação prévia **(A)** 3 horas e **(B)** 5 horas.

Estas manchas aumentam de tamanho e tornam-se mais nítidas com o aumento do tempo de agitação prévia. Esse resultado indica que esta variável dificultou a dispersão das partículas de alumina, favorecendo a deposição das

mesmas sob formas de aglomerado. Contudo, não pareceu haver relação direta entre a menor tendência à dispersão das partículas no revestimento e a quantidade de alumina incorporada no maior tempo de agitação prévia, como pode ser observado pela Figura 31.

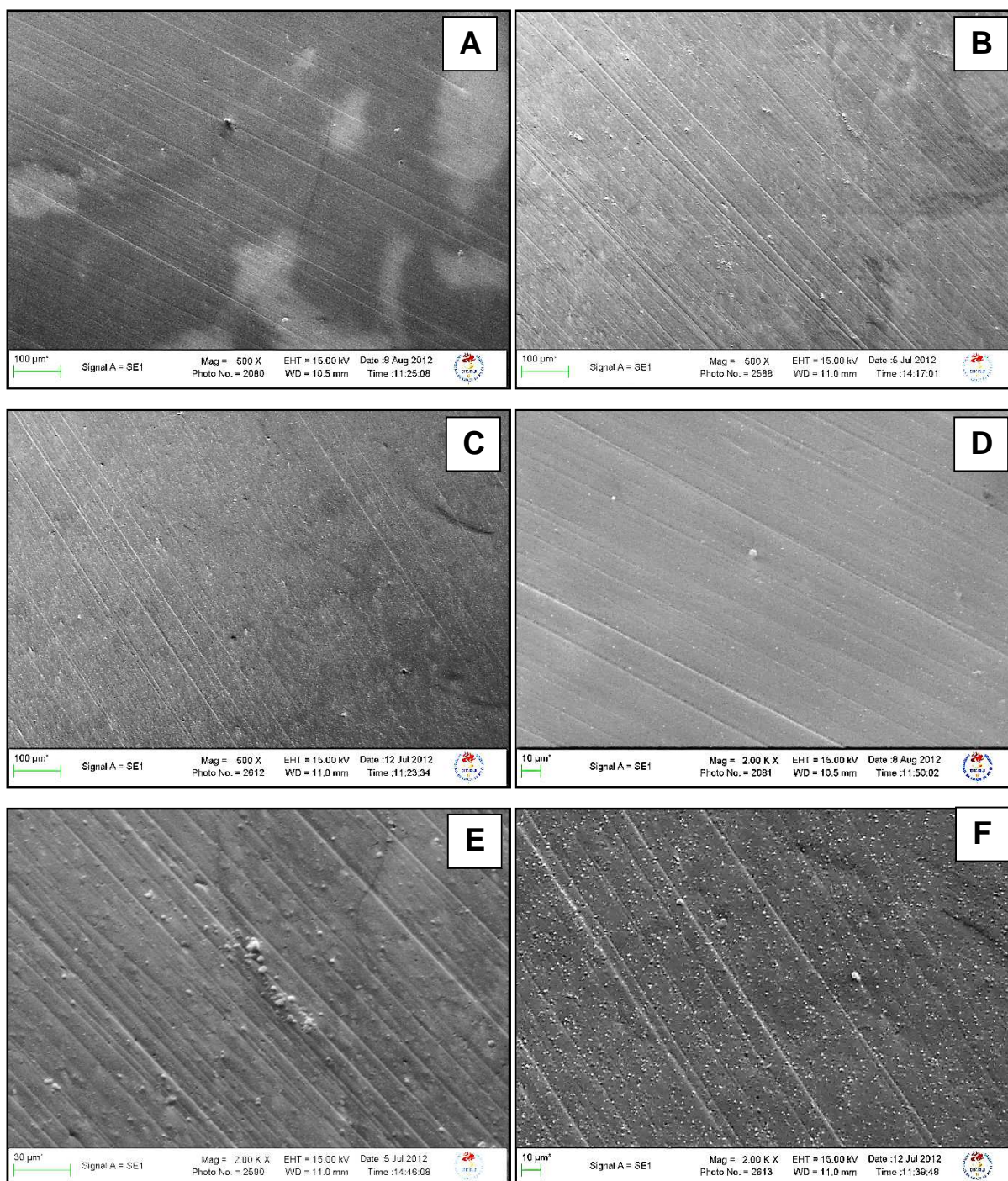


Figura 31: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos revestimentos produzidos com mesmo tempo de agitação de 5 horas, variando o potencial aplicado. (A,D) $E = -1,20 V_{ESS}$, (B,E) $E = -1,50 V_{ESS}$, (C,F) $E = -1,75 V_{ESS}$. (Ampliação: 500x e 2000x respectivamente).

Por outro lado, sob condição de 5 horas de agitação prévia, o potencial aplicado teve influência mais nítida na produção de revestimentos compostos contendo partículas mais dispersas, do que no teor de alumina incorporado no mesmo (Figura 31). Percebe-se que a aplicação de potenciais cada vez mais negativos tornou as partículas mais dispersas no revestimento.

As curvas de polarização dos revestimentos produzidos nas condições de 1 e 5 horas de agitação prévia em potenciais de $-1,20 V_{ESS}$ e $-1,50 V_{ESS}$ em solução de NaCl 0,5 mol/L são apresentados na Figura 32. As curvas de polarização do revestimento de cobre puro obtido a partir do potencial $-1,50 V_{ESS}$ assim como dos revestimentos em potencial $-1,75 V_{ESS}$, não são apresentadas uma vez que não ocorreu recobrimento total da superfície de aço carbono, impedindo, portanto que o ensaio de corrosão fosse realizado.

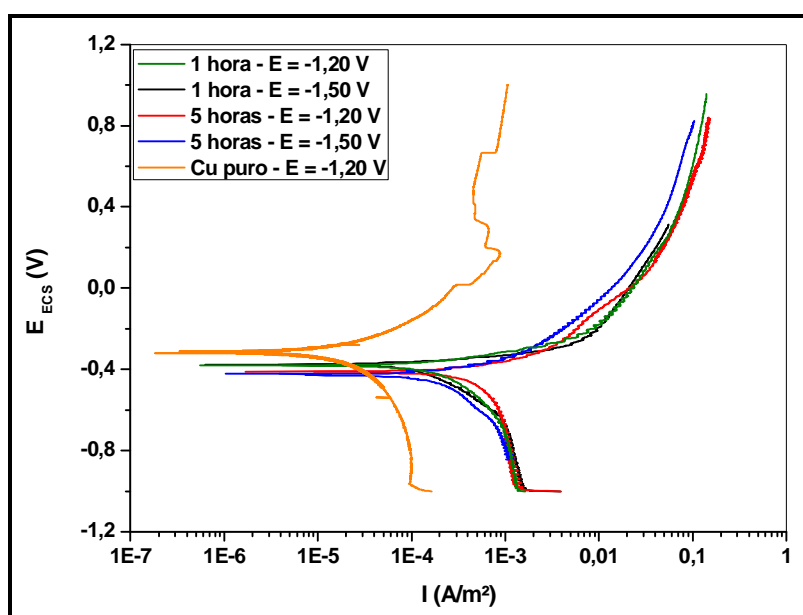


Figura 32: Curvas de polarização dos revestimentos compostos sob condição de 1 e 5 horas de agitação prévia nos potenciais de $-1,20 V_{ESS}$ e $-1,50 V_{ESS}$, além do revestimento de cobre em potencial de $-1,20 V_{ESS}$ em meio de NaCl 0,5 mol/L.

Verifica-se que todos os perfis das curvas de polarização dos revestimentos compostos de $Cu/\gamma - Al_2O_3$ produzidos não apresentaram nenhuma diferença significativa entre si indicando que o processo de corrosão é semelhante para todas as condições estudadas. No entanto, os potenciais de corrosão são mais positivos nas condições de 1 hora de agitação prévia, independente do potencial aplicado, quando comparado aos valores obtidos nas condições de 5 horas de agitação sendo

estes os ensaios que apresentaram os maiores valores de potenciais de corrosão, e consequentemente piores comportamentos anticorrosivos quando comparados aos revestimentos.

Este comportamento era esperado uma vez que os revestimentos compósitos produzidos nas condições de 1 hora de agitação prévia mostraram partículas de Al_2O_3 mais dispersas do que nos revestimentos obtidos nas condições de 5 horas de agitação prévia (Figura 29) (ZHENG; AN, 2007), uma vez que a resistência à corrosão não é apenas resultante do teor de partículas no revestimento, mas também do modo da dispersão das mesmas e do estado de combinação das partículas na matriz metálica.

Quando as partículas de alumina encontram-se dispersas uniformemente e incorporadas de forma compacta na matriz, as mesmas podem isolar o revestimento do meio corrosivo aumentando o potencial de corrosão, E_{corr} e consequentemente coibindo a corrosão (ZHENG; AN, 2007). Contraditoriamente, quando estas partículas depositam de forma aglomerada, podem promover uma fraca combinação entre as mesmas e a matriz promovendo buracos e até mesmo poros no revestimento, e consequentemente, menores resistência à corrosão (ZHENG; AN, 2007). Contudo, uma discussão mais científica desse processo ainda se faz necessária para uma conclusão definitiva do efeito da alumina na proteção anticorrosiva do revestimento.

Os valores de densidade de corrente de corrosão, I_{corr} , potencial de corrosão, E_{corr} e taxa de corrosão dos revestimentos compósitos assim como dos revestimentos de cobre são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de I_{corr} e E_{corr} dos ensaios de polarização dos revestimentos compósitos sob condição de 1 a 5 horas nos potenciais de $-1,20 V_{\text{ESS}}$ e $-1,50 V_{\text{ESS}}$, além do revestimento de cobre em potencial de $-1,20 V_{\text{ESS}}$ em meio de NaCl 0,5 mol/L.

Ensaio	Tempo de Agitação Prévia (h)	Potencial Aplicado (V_{ESS})	I_{corr} (A/m^2)	E_{corr} (V_{ESS})
1	1	- 1,20	$2,381 \times 10^{-1}$	- 0,381
2	1	- 1,50	$2,381 \times 10^{-1}$	- 0,376
3	5	- 1,20	$1,030 \times 10^{-1}$	- 0,411
4	5	- 1,50	$6,221 \times 10^{-1}$	- 0,423
Cu puro	-	- 1,20	$5,271 \times 10^{-6}$	- 0,316

Esperava-se que os revestimentos compósitos de Cu/alumina apresentassem elevada resistência à corrosão, em função destas partículas agirem como isolantes na superfície do depósito, conforme observado por Ciubotariu *et al.* (2008) para a deposição de revestimentos Ni/alumina a partir de banho de sulfamato. Contudo, ao se comparar as curvas de polarização da Figura 30 com o resultado obtido para o revestimento de cobre puro, nota-se que todas as curvas de polarização dos revestimentos compósitos apresentaram um deslocamento para maiores valores de densidade de corrente e maiores valores de E_{corr} , mostrando que, nestas condições, os revestimentos obtidos não aprimoravam a boa resistência anticorrosiva já representativa dos revestimentos com esse metal.

A literatura relata que a incorporação de partículas ao cobre diminui a área exposta da matriz metálica, o que deve conduzir a uma diminuição na densidade de corrente de corrosão. Por outro lado, a incorporação de partículas conduz na maioria das vezes, a uma diminuição do tamanho dos grãos de cobre, o que conseqüentemente conduziria a um aumento da resistência à corrosão. (ROBIN; SANTANA; SARTORI, 2010).

É válido ressaltar que os revestimentos compósitos ensaiados foram produzidos com partículas de alumina de 40 μm , o que pode ter interferido na dispersão destas partículas em solução, provavelmente influenciando em sua aglomeração no revestimento e em camadas não uniformes. Além disso, foi verificado que, na velocidade de agitação empregada, havia até mesmo precipitação das partículas no fundo da célula eletrolítica durante o ensaio, em função de sua baixa estabilidade no meio aquoso, o que pode ter influenciado no modo de incorporação no depósito e conseqüentemente na resistência contra corrosão das camadas.

Em função destes resultados, foi necessário realizar uma nova modificação na segunda metodologia descrita, utilizando partículas de menor tamanho e com melhor capacidade de dispersão no banho eletrolítico utilizado. Adicionalmente, verificou-se a necessidade de aumentar a velocidade de agitação para evitar a precipitação das partículas.

Optou-se, então, por trabalhar com a Boehmita Disperal® P2 (gentilmente cedida pela Sasol), partículas previamente preparadas para a obtenção de uma boa dispersão, com tamanho nanométrico (25 nm), a fim de realizar estudos para otimizar a velocidade de agitação da solução.

3.3 Modificação na Segunda Metodologia: Substituição das Partículas de γ -alumina por Boehmita (AlO(OH))

A γ -Al₂O₃ utilizada no presente trabalho apresentava tamanho de partícula de 40 μ m (estimado por SEM), que em solução aquosa mostrou baixa dispersão mesmo em condições de agitação contínua. Conforme os resultados apresentados anteriormente os revestimentos obtidos não eram uniformes e com baixa incorporação da alumina.

As partículas de Boehmita comercial, Disperal[®] Sasol, utilizada apresentam elevada pureza, são altamente dispersíveis e sintéticas. Essas partículas são previamente tratadas e apresentam tamanho nanométrico na fase dispersa, exibem uma boa combinação de pureza, consistência e dispersabilidade. São utilizadas em aplicações de cerâmicas sol-gel, catálise, controle reológico e recentemente utilizado em revestimentos de superfície (Manual do fabricante – ANEXO 4).

A Figura 33 mostra as imagens das partículas de Boehmita em suspensão em água e na solução de trabalho de CuSO₄ 0,02 mol/L e K₄P₂O₇ 0,90 mol/L após 30 minutos de agitação (PEELA; MUBAYI; KUNZRU; 2009) (A) e 1 dia após a agitação (B).

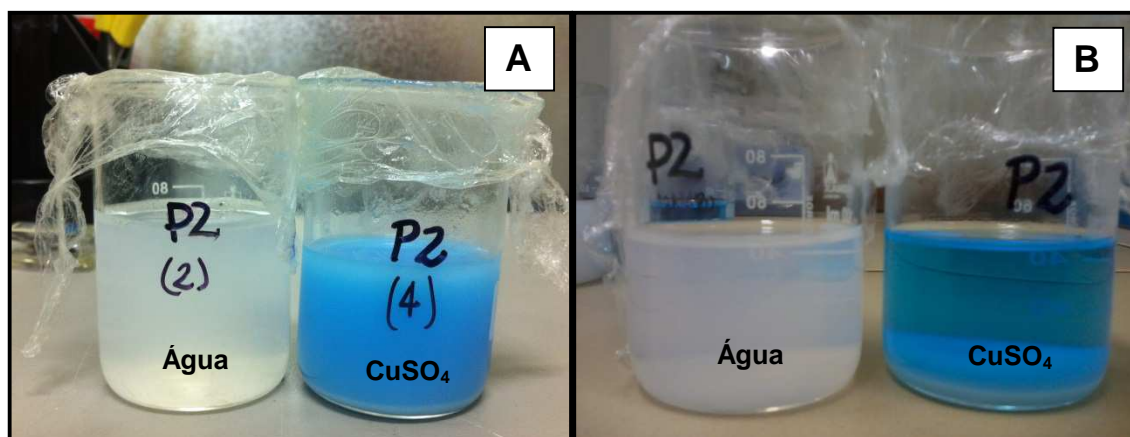


Figura 33: Partículas de AlO(OH) P2 Sasol dispersas em água e em solução de CuSO₄ 0,02 mol/L e K₄P₂O₇ 0,90 mol/L (A) após 30 minutos de agitação (PEELA; MUBAYI; KUNZRU; 2009) e (B) 1 dia após a agitação.

É possível perceber que após 1 dia sem manter a solução sob agitação constante a fim de dispersar as partículas de Boehmita, observa-se que as mesmas precipitam quando em solução de CuSO₄ 0,02 mol/L e K₄P₂O₇ 0,90 mol/L. No entanto, para a dispersão em água, as partículas se mantêm suspensas após este

mesmo intervalo de tempo, indicando que as partículas de Boehmita dispersam de maneira eficiente em água (PEELA; MUBAYI; KUNZRU; 2009).

Dessa maneira, evidencia-se a necessidade de possuir agitação constante e, otimizada, durante o processo de deposição dos revestimentos compósitos uma vez que as partículas a serem incorporadas precisam estar suspensas em solução durante todo o processo de obtenção desses revestimentos (GUGLIELMI, 1972; CELIS; ROOS; BUELENS, 1987; OLIVEIRA e PINHEIRO, 2004; MALFATTI, 2004; TUAWERI; WILCOX, 2006; ZHENG; AN, 2007; GHORBANI *et al.*; 2001).

A Figura 34A apresenta a microscopia eletrônica de varredura das partículas de Boehmita após dispersão aquosa. Grãos muito pequenos e algumas poucas dispersões são observados quando comparados à microscopia da alumina utilizada na segunda etapa desta dissertação (tamanho de 40 μm) (Figura 34B), o que era esperado pelas características do fabricante. A microscopia das partículas de Boehmita dispersas na solução de CuSO_4 e $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ao serem metalizadas com ouro, não permitiram que pudesse perceber a dispersão das mesmas na solução.

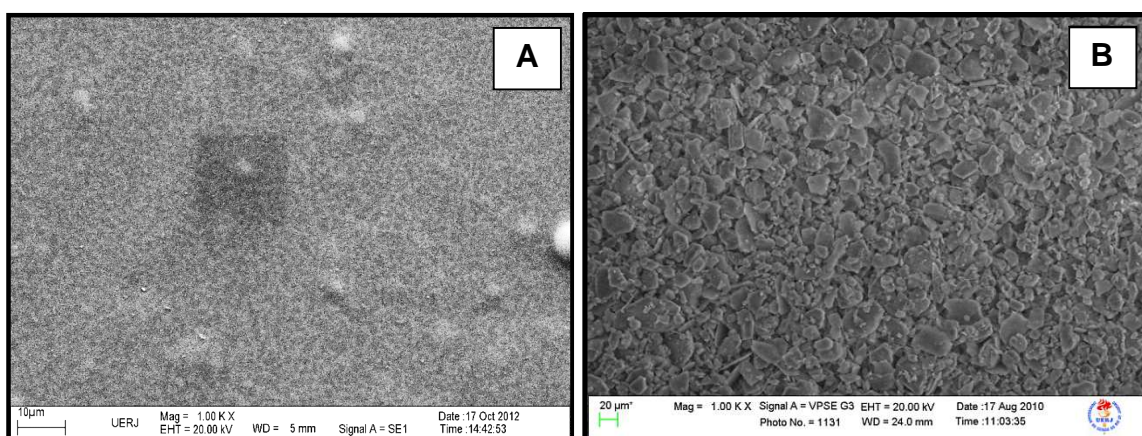


Figura 34: Microscopia Eletrônica de Varredura das partículas de Boehmita dispersas em água. (Ampliação: 1000x)

Em função dos resultados obtidos, novos estudos foram realizados para verificar a influência da velocidade de agitação na dispersão das partículas de Boehmita.

3.3.1 Curvas de Polarização Catódica e Caracterização dos Revestimentos Sob Diferentes Velocidades de Agitação.

Foram realizadas curvas de polarização potenciodinâmica catódica do substrato de aço nas velocidades de rotação de 800, 1000, 1200 e 1400 rpm, a partir

da solução contendo CuSO_4 0,02 mol/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,90 mol/L e 20 g/L de $\text{AlO}(\text{OH})$. Estas curvas são apresentadas nas Figuras 35 e 36, para cada velocidade de agitação.

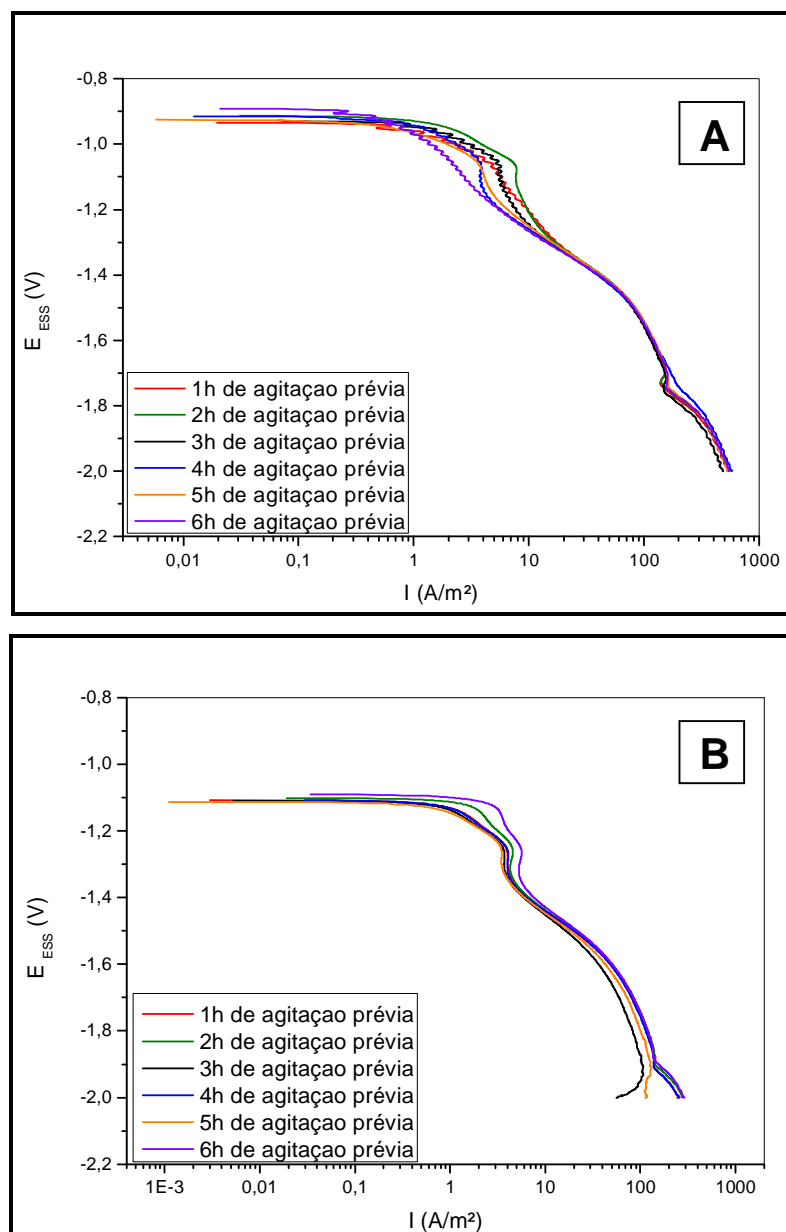


Figura 35: Curvas de Polarização Potenciodinâmica do banho de CuSO_4 0,02 mol/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,90 mol/L e 20 g/L de $\text{AlO}(\text{OH})$ sob velocidade de agitação de (A) 800 rpm e (B) 1000 rpm. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s.

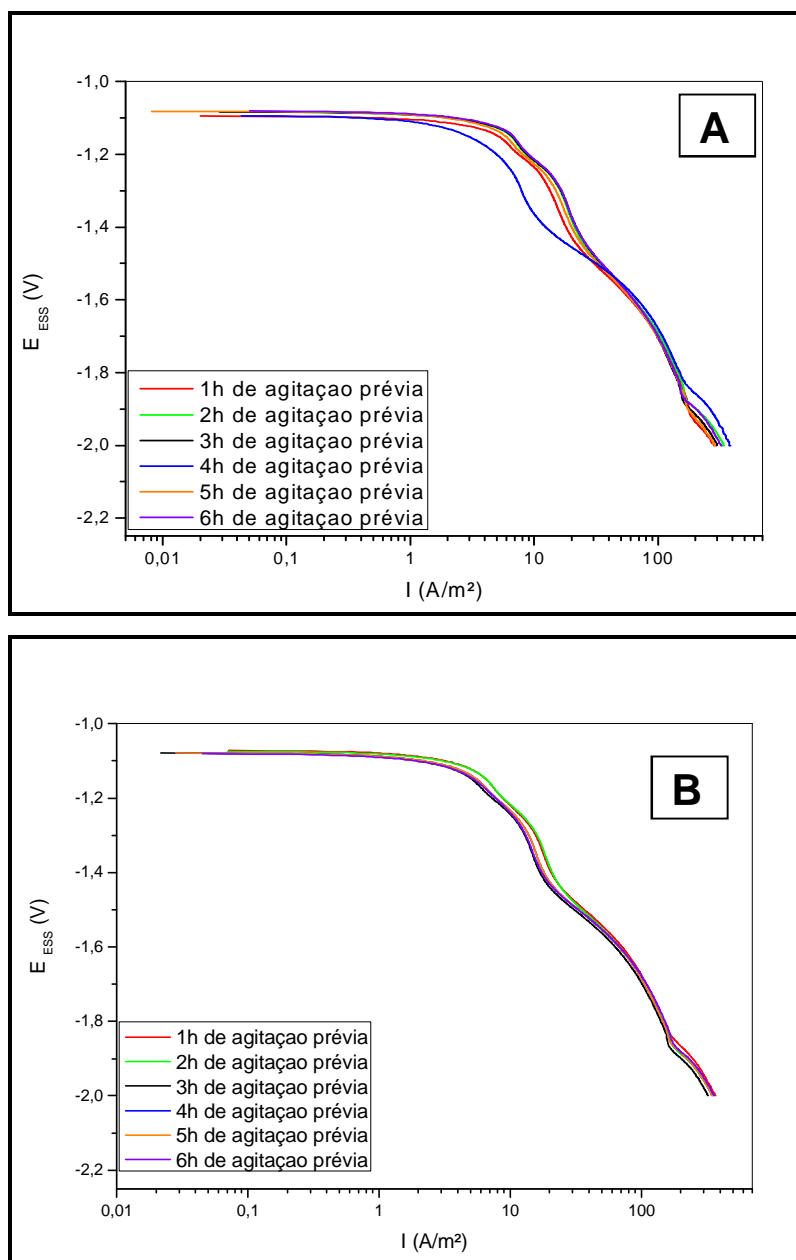


Figura 36: Curvas de Polarização Potenciodinâmica do banho de CuSO_4 0,02 mol/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,90 mol/L e 20 g/L de $\text{AlO}(\text{OH})$ sob velocidades de agitação de **(A)** 1200 rpm e **(B)** 1400 rpm. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s.

Independente do tempo de agitação prévia utilizado, o potencial de circuito aberto da curva levantada a 800 rpm (Figura 35A) foi menos negativo que para as curvas obtidas em outras velocidades de agitação. Embora os perfis das curvas não sejam muito diferenciados, é possível verificar que as curvas obtidas nas velocidades de agitação de 800, 1000 e 1200 rpm (Figuras 35A, 35B e 36A) apresentaram variações com o tempo de agitação prévia na região em que a deposição do cobre é considerada como sendo controlada por transferência de

massa (nas Figuras 35A e 35B, entre -1,2 e -1,4 V_{ESS} aproximadamente). Estes resultados indicam que o tempo de agitação prévia afetou, principalmente, a etapa de deposição do cobre controlada por transferência de massa.

Embora uma polarização do substrato no tempo de 4 horas de agitação prévia também possa ser visualizada nesta região, para a curva levantada nestas condições a 1200 rpm (Figura 36A), estes efeitos aparentemente tendem a diminuir com a velocidade de agitação, como pode ser também notado nas curvas levantadas a 1400 rpm (Figura 36B). O aumento da velocidade de agitação do eletrólito é considerado um fator fundamental para a estabilização das partículas em suspensão, principalmente em casos onde o seu valor absoluto de potencial zeta é baixo (GARCÍA-LECINA, *et al.*, 2009).

Para tentar avaliar melhor o efeito da velocidade de agitação, foram realizados quatro ensaios de eletrodeposição, com aplicação de um valor de potencial anteriormente utilizado (-1,50 V_{ESS}), tempo de agitação prévia de 1 hora variando a velocidade de agitação a fim de verificar por cronoamperometria e microscopia eletrônica de varredura alguma alteração no processo de deposição e na morfologia das partículas de Boehmita no revestimento compósito. O gráfico de cronoamperometria é apresentado na Figura 37.

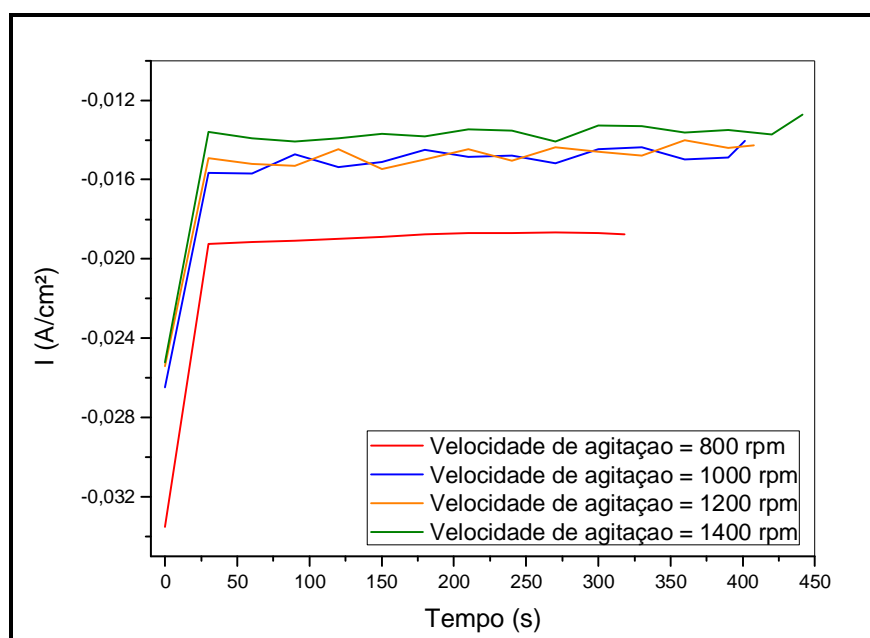


Figura 37: Cronoamperometria dos revestimentos compósitos produzidos em diferentes velocidades de agitação: 800, 1000, 1200 e 1400 rpm.

O início do processo de crescimento do filme é acompanhado de um aumento brusco de corrente até um valor máximo, embora apenas para a velocidade de 800 rpm ($-0,0192 \text{ A/cm}^2$) esse valor máximo seja inferior quando comparadas as demais curvas com agitação de 1000 ($-0,0156 \text{ A/cm}^2$), 1200 ($-0,0149 \text{ A/cm}^2$) e 1400 rpm ($-0,0135 \text{ A/cm}^2$). Isto indica que o processo de nucleação sob velocidade de 800 rpm ocorre anteriormente as demais condições.

Após a estabilização do processo, para todas as condições, a corrente assume valores menores que o valor máximo, realizando assim o crescimento do filme. É possível notar que com o aumento da velocidade de agitação, a densidade de corrente aumenta, indicando também que o processo de nucleação demora mais tempo para iniciar.

Quando se compara o tempo para a formação do filme, apenas na condição de 800 rpm a carga aplicada foi atingida em menor tempo (aproximadamente 325 segundos) que as demais condições de velocidade de agitação (em torno de 425 segundos). Isso nos indica que a velocidade de agitação influencia diretamente no processo de formação do revestimento compósito (TUAWERI; WILCOX, 2006).

É possível observar essa influência nas imagens de SEM da superfície dos revestimentos compósitos produzidos que são apresentadas nas Figuras 38 e 39.

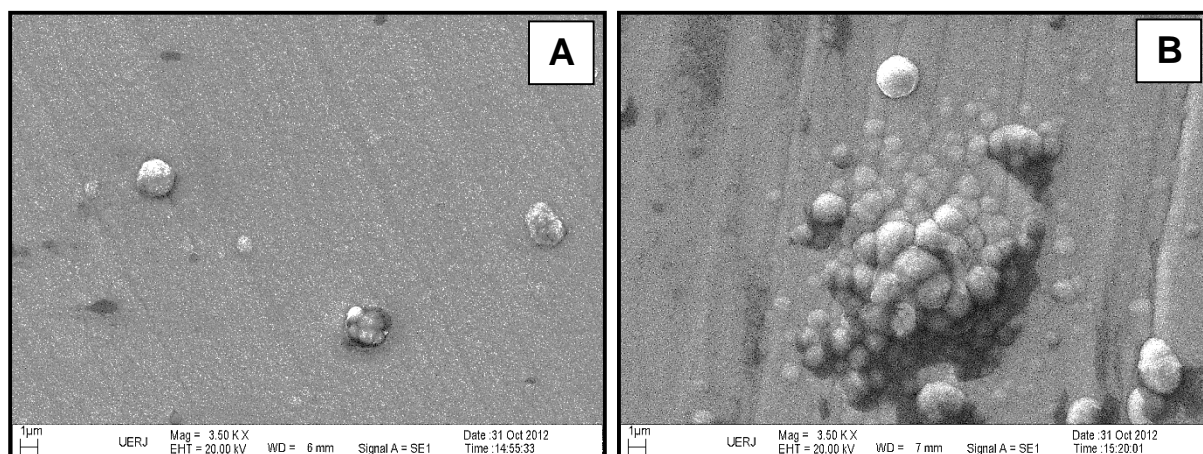


Figura 38: Morfologia superficial do revestimento compósito de Cu/AIO(OH) produzido sob velocidade de agitação de **(A)** 800 rpm e **(B)** 1000 rpm em potencial de $-1,20 \text{ V}$. (Ampliação: 3500X).

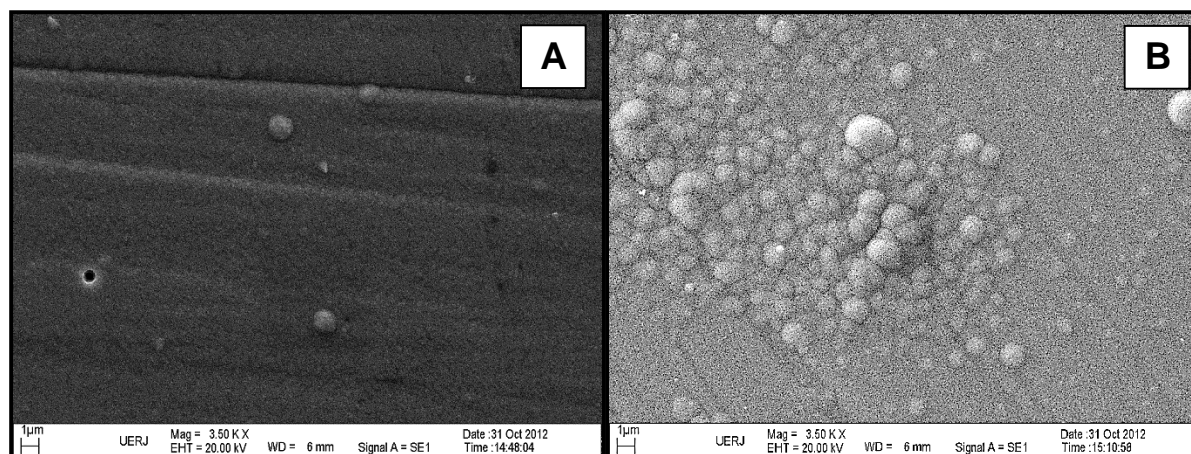


Figura 39: Morfologia superficial do revestimento compósito de Cu/AlO(OH) produzido sob velocidade de agitação de **(A)** 1200 rpm e **(B)** 1400 rpm em potencial de -1,20 V. (Ampliação: 3500X).

A partir das imagens morfológicas é possível perceber que revestimentos refinados são produzidos e que as partículas de Boehmita são incorporadas à matriz de cobre pelo processo de eletrodeposição. Aglomerados de partículas são visualizados em todas as condições de agitação. Em 1200 rpm de agitação (Figura 39A), Boehmita parecem estar em sua maioria recobertas, com alguns grãos parecem estar adsorvidos sobre a superfície, em vez de incorporado.

Tuaweri e Wilcox (2006) estudaram a produção de revestimentos compósitos de Zn-SiO₂ de tamanho 2 μm e 20 nm, com adição de N,N dimetildodecilamina e verificaram que se a velocidade de agitação do banho fosse baixa, dificultaria que as partículas fossem dispersas completamente em solução, favorecendo sua aglomeração e possível precipitação sobre o revestimento. Por outro lado, se a agitação fosse excessivamente elevada, as partículas não teriam tempo suficiente para serem agregadas à superfície do substrato e resultando em menor incorporação das partículas. Contudo os autores não definem os valores limites entre velocidade baixa e elevada.

Comparando estes resultados com as curvas de polarização mostradas nas Figuras 35 e 36, é possível supor que haja um efeito conjunto entre a velocidade de agitação e o tempo de agitação prévia, afetando o processo de deposição e, principalmente a maneira de incorporação destas partículas de Boehmita. Contudo, através de estudos univariados (em que apenas um dos parâmetros era variado), não foi possível chegar a uma conclusão completa a respeito desse tópico (SENNA; LUNA, 2012).

Uma maneira de se conseguir uma melhor interpretação da complexidade real de um processo de eletrodeposição de material compósito é o uso de planejamento de experimentos e da metodologia de superfície de resposta, onde os parâmetros estudados são simultaneamente variados, e as respostas das suas interações sinérgicas e antagônicas são apresentadas (SENNA; LUNA, 2012).

Logo, a fim de verificar o efeito conjunto dos parâmetros velocidade de agitação e tempo de agitação prévia, além da densidade de corrente aplicada, sobre a eficiência de corrente catódica (E_f) e nos teores dos componentes do revestimento (% *m/m Cu* e % *m/m AlO(OH)*), optou-se por empregar um planejamento fatorial estrela 2^3 . Para a realização destes experimentos foram usadas as condições descritas na matriz de planejamento apresentadas na Tabela 9 (Seção 3.3.2 - *Materiais e Métodos*).

3.3.2 Produção dos Revestimentos Compósitos Cu/Boehmita utilizando planejamento de experimentos

A partir da Tabela 13, onde são apresentados os resultados obtidos a partir dos experimentos do planejamento fatorial 2^3 , é possível perceber que o aumento da densidade de corrente proporciona o aumento da E_f , apenas nas condições dos ensaios 3 ($A = 1000$ rpm, $t = 360$ min, $I = 7,0$ A/m²) e 4 ($A = 1000$ rpm, $t = 360$ min, $I = 21,0$ A/m²). Em todos os demais ensaios E_f diminui com a influência de I .

Embora o ensaio 8 ($A = 1300$ rpm, $t = 360$ min, $I = 21,0$ A/m²) tenha sido o ensaio com menor E_f (36,40 %), foi o revestimento que apresentou maior teor de Boehmita (18,780 % m/m), enquanto que os ensaios com maiores valores de E_f , ensaios 1 ($A = 1000$ rpm, $t = 120$ min, $I = 7,0$ A/m²) e 9 ($A = 1150$ rpm, $t = 240$ min, $I = 14,0$ A/m²), apresentaram teor de Boehmita bem inferior se comparado ao ensaio com maior teor (ensaio 8).

Tabela 13: Teores de Cu e AlO(OH) e eficiência de deposição obtidos a partir do planejamento fatorial 2³.

Ensaio	A (rpm)	t (min)	I (A/m ²)	Ef (%)	%m/m Cu	%m/m AlO(OH)
1	1000	120	7	78,44	90,947	9,053
2	1000	120	21	67,38	89,801	10,199
3	1000	360	7	67,92	89,544	10,456
4	1000	360	21	71,16	90,406	9,594
5	1300	120	7	74,50	90,628	9,372
6	1300	120	21	66,70	89,764	10,236
7	1300	360	7	69,54	89,749	10,251
8	1300	360	21	36,40	81,220	18,780
9	1150	240	14	78,56	91,225	8,775
10	1150	240	14	69,96	90,116	9,884
11	1150	240	14	72,28	90,322	9,678
12	898	240	14	76,04	90,888	9,112
13	1402	240	14	77,70	91,013	8,987
14	1150	38	14	69,90	90,136	9,864
15	1150	441	14	76,34	90,947	9,053
16	1150	240	2,2	72,80	90,550	9,450
17	1150	240	25,8	68,30	89,991	10,009

Nota-se que os teores de cobre obtidos foram em torno de 90 % m/m e de Boehmita em torno de 9 - 10 % m/m, exceto no experimento 8 (1300 rpm, 360 min e 21 A/m²), em que o teor de Boehmita encontrado foi em torno de 19 % m/m.

Apenas pela observação dos resultados da Tabela 13, é possível perceber que os parâmetros que mais parecem influenciar no teor dos componentes do revestimento são a densidade de corrente e o tempo de agitação prévia, sendo a velocidade de agitação um parâmetro com menor influência nestas variáveis, enquanto que para a eficiência de corrente de deposição parece não ser influenciada por nenhum dos parâmetros estudados.

Contudo, é necessário fazer a avaliação estatística destes resultados, para verificar a significância e a direção destes efeitos (HOU; CHEN; 2011; SENNA;

LUNA, 2012). Desse modo, cada uma das variáveis afetadas por estes parâmetros serão apresentadas separadamente. No entanto, os resultados apresentados são em função de uma resposta linear embora o valor de R^2 encontrado para esta resposta ($R^2 = 0,52658$) tenha sido menor que o valor encontrado para a resposta quadrática ($R^2 = 0,56168$), o ajuste para a resposta linear ($R_{\text{ajustado}} = 0,24253$) foi maior que para a quadrática ($R_{\text{ajustado}} = 0$). É válido lembrar que o valor de R^2 , chamado de coeficiente de determinação, é frequentemente utilizado para julgar a adequação de um modelo de regressão.

3.3.2.1 Eficiência de Corrente Catódica de Deposição (E_f)

A Figura 40A apresenta o diagrama de Pareto para a E_f com base no planejamento apresentado na Tabela 13. A magnitude de cada efeito é apresentada em colunas e a linha transversal às colunas, correspondente ao valor de $p = 0,05$, indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico. Com 95% de confiança foi observado que nenhum dos parâmetros estudados influencia E_f , exceto o valor médio (b_0), conforme apresentado na **Equação 6**. Isso significa que os valores de eficiência de corrente catódica são independentes de I , A e t .

$$E_f = 70,2 \quad (6)$$

Contudo, algumas tendências, embora não significativas, podem ser observadas nas superfícies de resposta, as quais mostram as influências destes parâmetros sobre a variável estudada (Figuras 40B, 40C e 40D).

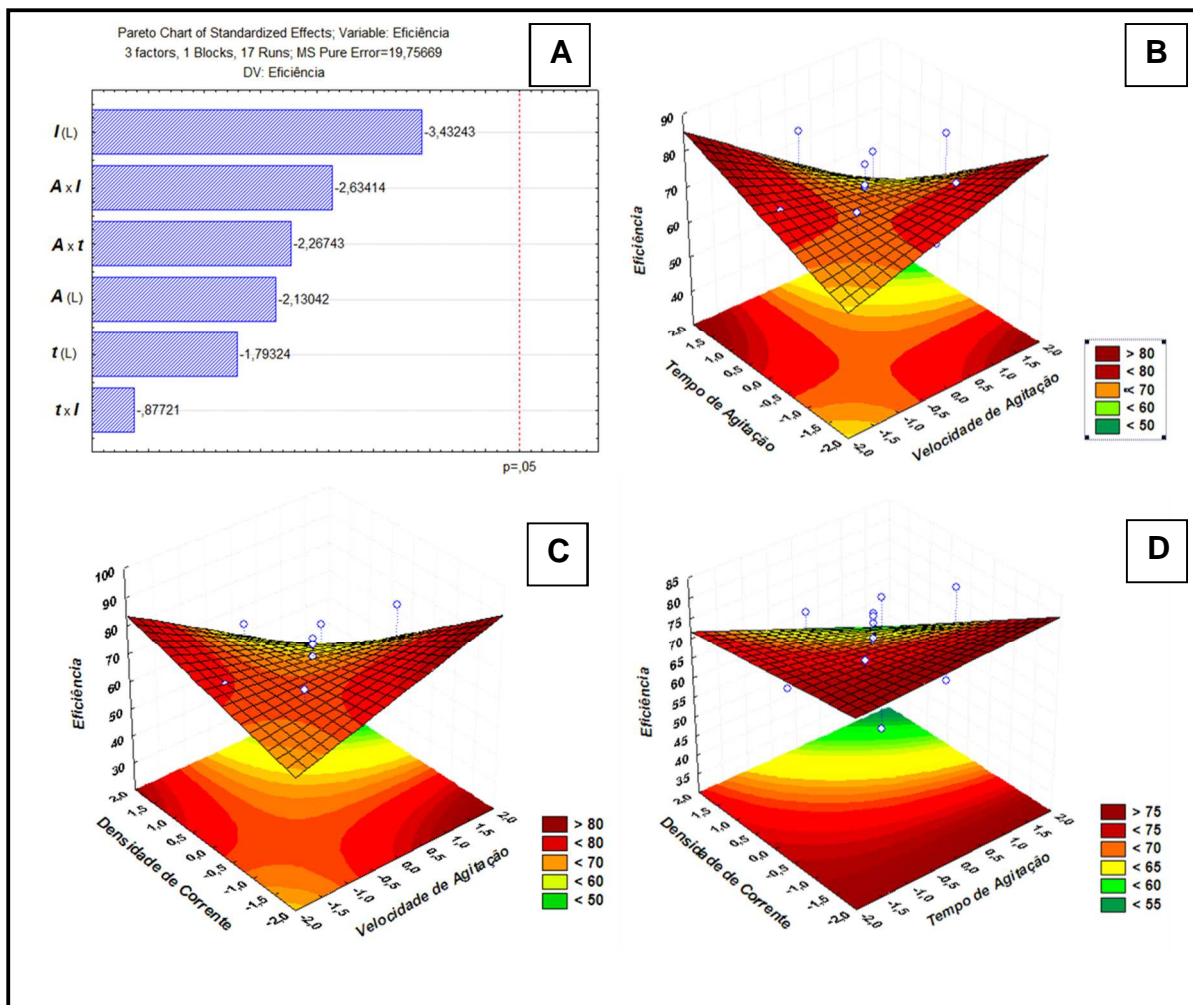


Figura 40: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Eficiência de Corrente Catódica no revestimento (E_f)

Desse modo, é possível notar que tanto o aumento do tempo de agitação prévia (t) e o simultâneo decréscimo da velocidade de agitação (A), quanto o aumento nas direções inversas, poderiam causar um aumento em E_f (Figura 40B). Por outro lado, um aumento ou decréscimo conjunto destes dois parâmetros prejudicaria a deposição do material compósito, tendendo a diminuir sua E_f . Aparentemente, os resultados sugerem que, para um mesmo valor de I , as melhores condições para elevar a E_f destes revestimentos seria variação destes dois parâmetros em direções contrárias.

A mesma tendência também foi verificada para a relação entre I e A , para um mesmo t (Figura 40C). O aumento simultâneo destes dos dois parâmetros também causaria um decréscimo E_f . É interessante notar ainda que um aumento simultâneo

de I e t também tende a reduzir o valor de E_f . Porém, a redução de I aumenta E_f , para qualquer faixa de t estudada, mostrando que nestas condições, elevados valores de E_f serão obtidos, independente do t aplicado (Figura 40D).

A variável E_f está diretamente relacionada com os teores dos componentes do material compósito que foi depositado. Assim, as relações dos parâmetros de deposição com os valores de % m/m Cu e % m/m AlO(OH) serão também avaliadas a fim de que uma melhor explicação dos resultados de E_f seja obtida.

3.3.2.2 Teor de Cobre no Revestimento Compósito (% m/m Cu)

A Figura 41 apresenta os resultados obtidos para o % m/m Cu a partir da eletrodeposição do revestimento compósito com base na matriz de planejamento da Tabela 9 (Seção 3.3.2 - *Materiais e Métodos*).

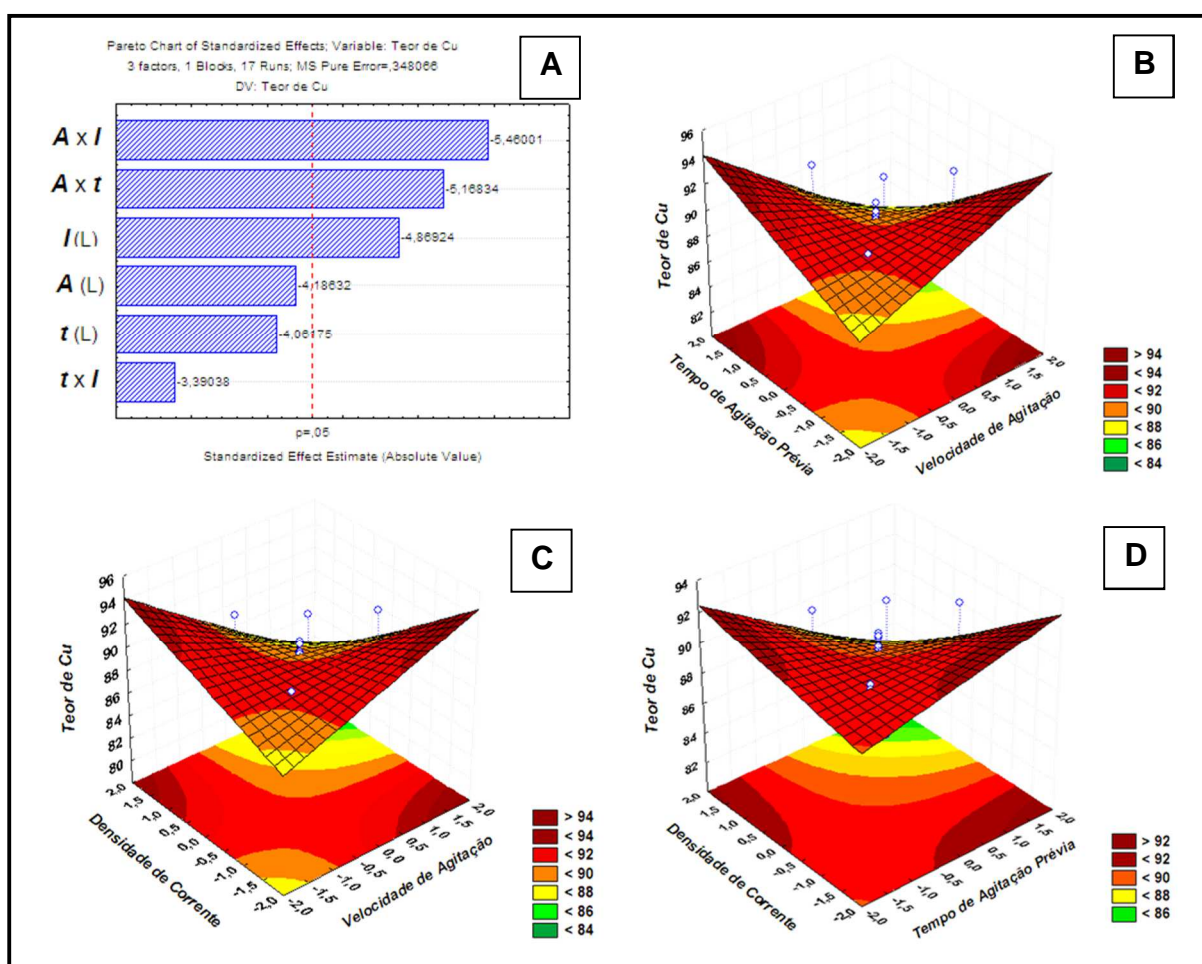


Figura 41: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Teor de Cobre no revestimento (% m/m Cu).

O diagrama de Pareto (Figura 41A) mostra que, ao contrário do que foi visto para E_f , a interação entre A e I , a interação entre A e t , assim como I , influenciaram significativamente na quantidade de cobre depositado. A **Equação 7** apresenta os resultados para esse estudo.

$$\% \text{ m/m Cu} = 89,8 - 0,8 I - 1,1 At - 1,1 AI \quad (7)$$

Verifica-se que tanto a interação entre A e t assim como a interação entre A e I são negativas ($p < 0,03$ para ambas as interações), mostrando que a variação destes parâmetros (A e t ou A e I) em direções opostas causaria um aumento no teor de cobre no revestimento composto. Por sua vez, o decréscimo de I ($p < 0,03$) também favorece a deposição deste metal.

Menores valores de I e elevados valores de A são, geralmente, condições que favorecem a deposição de cobre. Em função de ser um metal com características nobres, sua redução ocorre em menores valores de I (potenciais menos negativos). Por outro lado, o aumento de A favorece a remoção do ligante da superfície do substrato, dificultando o bloqueio dos sítios ativos de redução na superfície do substrato (GHORBANI *et al.*, 2001; FARIAS *et al.*, 2005).

Por outro lado, um decréscimo de A e um aumento de I também poderiam elevar os valores dessa variável ($\% \text{ m/m Cu}$). Em banho de citrato de sódio para a produção de ligas de cobre, Ferreira *et al.* (2007) e Silva *et al.* (2008) verificaram esse mesmo comportamento, relacionando o aumento de $\% \text{ m/m Cu}$ com a incorporação direta do complexo Cu-Cit que ocorria em elevados valores de I (CHAISSANG *et al.*, 1986). Adicionalmente, o decréscimo de A dificultaria a remoção deste complexo da superfície do eletrodo. Embora não tenham sido experimentos diretamente com banhos de cobre e pirofosfato, não se pode descartar essa explicação para os resultados obtidos.

A relação oposta entre A e t é um pouco mais complexa e pode envolver a estabilização das partículas em suspensão, o que é favorecido em elevados valores de A e t (TUAWERI; WILCOX, 2006; GHORBANI *et al.*, 2001). Logo, o aumento de um dos fatores e o decréscimo do outro poderia contribuir para uma desestabilização da suspensão, favorecendo a deposição do cobre.

Como pode ser observado nas Figuras 41B, 41C e 41D, as superfícies de resposta apresentadas para o $\% \text{ m/m Cu}$ no revestimento segue o mesmo comportamento que as superfícies observadas para E_f (Figuras 40B, 40C e 40D),

indicando que o comportamento da variável E_f é, praticamente, influenciado apenas pela quantidade de cobre depositado.

3.3.2.3 Teor de Boehmita no Revestimento Compósito (% m/m $AlO(OH)$)

Os resultados do planejamento de experimentos em termos de % m/m $AlO(OH)$ são apresentados na Figura 42. O diagrama de Pareto (Figura 42A) também mostra que as interações entre a A e t ($p < 0,03$), assim como A e I ($p < 0,03$) influenciaram significativa e positivamente na quantidade de Boehmita (% m/m $AlO(OH)$) incorporada no revestimento compósito.

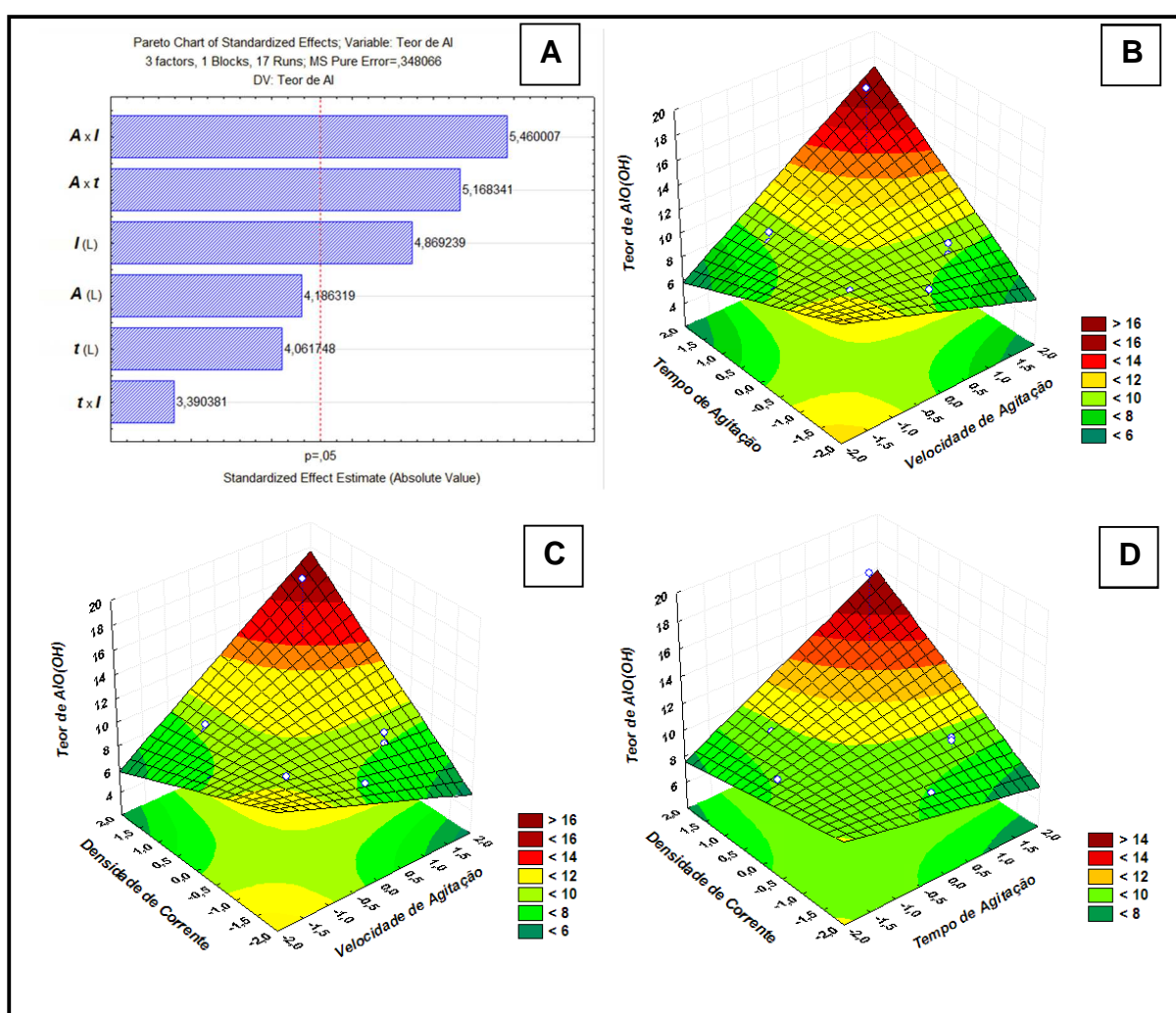


Figura 42: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Teor de Boehmita no revestimento (% m/m $AlO(OH)$).

O parâmetro I também influenciou de maneira linear e positiva ($p < 0,04$) o teor de $\text{AlO}(\text{OH})$, indicando que este parâmetro é um fator fundamental na incorporação das partículas de Boehmita. Bund e Thiemig (2007) também verificaram que, mantendo a concentração das partículas em suspensão constante, o aumento da densidade de corrente aumentou a incorporação de alumina no co-depósito de níquel sobre um disco de cobre, a partir de um banho de pirofosfato. A **Equação 8** apresenta os resultados para esse estudo.

$$\% \text{ m/m AlO(OH)} = 10,1 + 0,8 I + 1,1 At + 1,1 AI \quad (8)$$

É possível observar que os coeficientes desta equação, com exceção do coeficiente b_0 , são os mesmos verificados na **Equação 7**, porém com o sinal trocado. Desse modo percebe-se que a deposição de cobre e a incorporação de Boehmita tendem a acontecer em função de efeitos opostos dos parâmetros de deposição. Isso poderia explicar o fato de não haver diferenças significativas dos efeitos sobre E_f , visto que as tendências de deposição dos constituintes do revestimento praticamente se cancelariam.

As superfícies de resposta (Figuras 42B, 42C e 42D) mostram as tendências (aumento simultâneo de t e A , I e A , e I e t) para a melhor incorporação de Boehmita no revestimento compósito. Conforme já mencionado, elevados valores de t e A ((TUAWERI; WILCOX, 2006; GHORBANI *et al.*, 2001) estabilizam as partículas em suspensão e podem contribuir para sua maior incorporação no depósito. Adicionalmente, a quantidade de partículas depositadas é governada pelo seu fluxo para a superfície do metal (BUND e THIEMIG, 2007). Isso pode ocorrer pela ação simultânea de I e A . Finalmente, maiores valores de t e I podem estabilizar a suspensão e aumentar o fluxo das partículas para o revestimento.

3.3.3 Caracterização dos Revestimentos Compósitos

3.3.3.1 Caracterização eletroquímica

Os revestimentos compósitos de $\text{Cu}/\text{AlO}(\text{OH})$ foram novamente produzidos a partir do planejamento fatorial descrito na Tabela 9 (Seção 3.3.2 – *Materiais e Métodos*) e foram avaliados eletroquimicamente a partir dos ensaios de polarização e de resistência à polarização linear em solução de Na_2SO_4 0,1 mol/L. Os resultados obtidos com esses experimentos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de R_p e I_{corr} para os revestimentos compósitos de Cu/AlO(OH), produzidos a partir do planejamento fatorial 2^3 , imersos em solução de Na_2SO_4 0,1 mol/L.

Ensaio	Velocidade de Agitação (rpm)	Tempo de Agitação Prévia (min)	I (A/m^2)	R_p (Ω)	I_{corr} (A/m^2)
P1	1000	120	7	2956,0	$5,45 \times 10^{-2}$
P2	1000	120	21	80,0	$1,68 \times 10^{-1}$
P3	1000	360	7	103,8	$1,29 \times 10^{-1}$
P4	1000	360	21	$8,7 \times 10^7$	$5,18 \times 10^{-7}$
P5	1300	120	7	179,7	$3,48 \times 10^{-1}$
P6	1300	120	21	$4,9 \times 10^6$	$2,42 \times 10^{-5}$
P7	1300	360	7	$1,3 \times 10^7$	$2,15 \times 10^{-6}$
P8	1300	360	21	145,5	$1,23 \times 10^{-1}$
P9	1150	240	14	642,6	$2,01 \times 10^{-1}$
P10	1150	240	14	512,4	$1,02 \times 10^{-1}$
P11	1150	240	14	529,8	$2,61 \times 10^{-1}$
P12	898	240	14	155,3	$1,40 \times 10^{-1}$
P13	1402	240	14	143,2	$1,61 \times 10^{-1}$
P14	1150	38	14	1742,7	$2,91 \times 10^{-2}$
P15	1150	441	14	242,2	$8,57 \times 10^{-2}$
P16	1150	240	2,2	119,0	$1,60 \times 10^{-1}$
P17	1150	240	25,8	129,1	$1,79 \times 10^{-1}$

A maioria dos resultados de I_{corr} apresentados na Tabela 14 está entre 10^{-1} e 10^{-2} A/m^2 e baixos valores de R_p , mostrando que a maioria dos revestimentos compósitos produzidos não foram protetores o suficiente, se comparados aos resultados para o revestimento de cobre puro ($R_p = 90,9 \Omega$ e $I_{corr} = 1,10 \times 10^{-1}$ A/m^2) realizado nas condições do ensaio P4 ($A = 1000$ rpm, $t = 360$ min e $I = 21$ A/m^2), imerso no mesmo meio.

Contudo, a mesma tabela mostra que existiram condições apropriadas para a produção de revestimentos com um bom comportamento anticorrosivo, com menores valores de I_{corr} e elevados valores de R_p (experimentos P4, P6 e P7). Percebe-se que os parâmetros A , t e I , exercem uma influência nos valores de R_p e I_{corr} .

A Figura 43 mostra as curvas de polarização para os revestimentos produzidos nas condições dos experimentos P1, P2, P4, P6 e P7. Para comparação, a curva de polarização de um revestimento contendo apenas cobre metálico, produzido nas condições do experimento P4, também é apresentado.

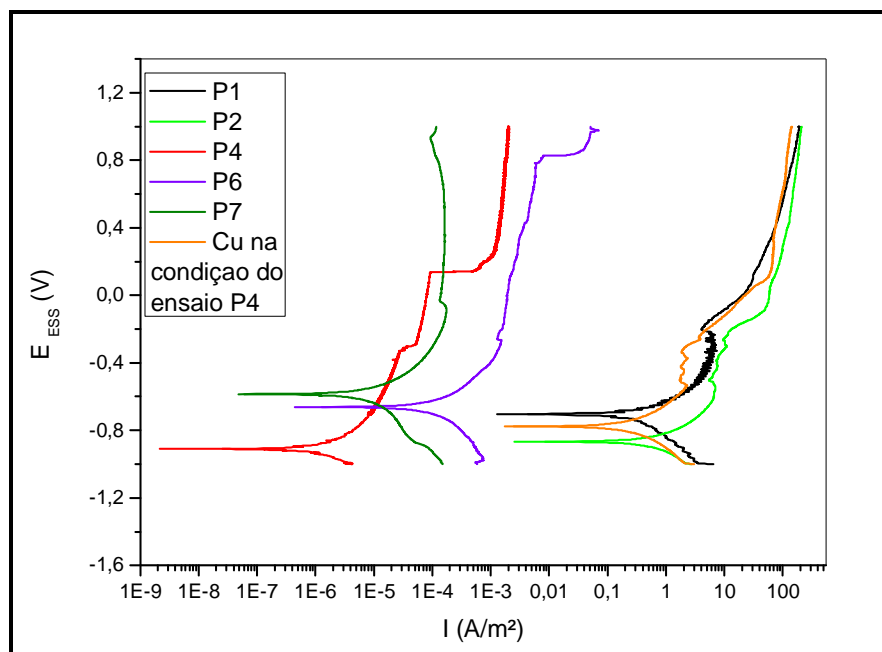


Figura 43: Curvas de polarização dos revestimentos compósitos de cobre/Boehmita, produzidos nas condições dos experimentos P1 ($A = 1000$ rpm, $t = 120$ min e $I = 7$ A/m²), P2 ($A = 1000$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m²), P4 ($A = 1000$ rpm, $t = 360$ min e $I = 21$ A/m²), P6 ($A = 1300$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m²), P7 ($A = 1300$ rpm, $t = 360$ min e $I = 7$ A/m²) e Cu nas condições do ensaio P4, imersos em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol/L variando de -1 V_{ESS} a 1 V_{ESS} com velocidade de varredura de 1 mV/s.

Observa-se que os potenciais de corrosão dos sistemas aço/revestimento compósito estão sempre em valores mais negativos que aquele obtido a partir do banho sem Boehmita. Para os ensaios P6 e P7, os valores desta variável são mais positivos do que para os ensaios P1, P2 e P4.

Comparando com a composição química dos revestimentos (Tabela 13), verifica-se que aqueles produzidos nas condições P6 e P7 apresentaram os menores valores de % *m/m* Cu e maiores % *m/m* AlO(OH). De modo geral, porém, não há muita diferença na composição química entre os revestimentos selecionados.

Contudo, estes parâmetros não atuam de maneira independente, mas sim em conjunto. Desse modo, apenas a avaliação dos resultados estatísticos do planejamento para estas variáveis poderá auxiliar no entendimento destes resultados.

3.3.3.1.1 Resistência à Polarização (R_p)

O modelo do planejamento para esta variável apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,58757. A Figura 44A apresenta o diagrama de Pareto para R_p , com base no planejamento apresentado na Tabela 9 (Seção 3.3.2 – *Materiais e Métodos*).

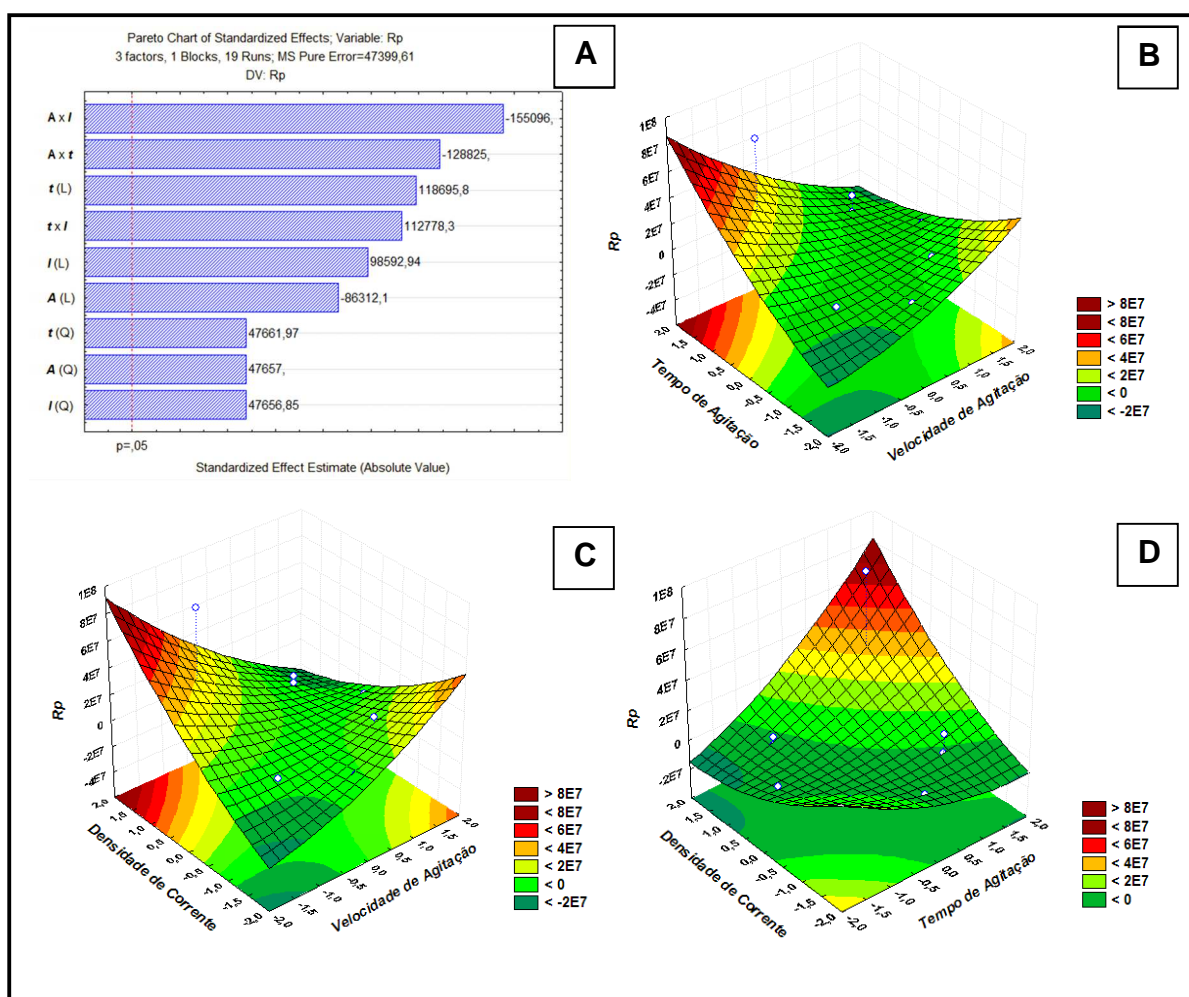


Figura 44: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Resistência à Polarização (R_p).

Com 95% de confiança foi observado que todos os parâmetros estudados (lineares e quadráticos, bem como a interação entre os efeitos) influenciaram significativamente na resistência a polarização (R_p). Nota-se que tanto os parâmetros no modo linear quanto quadrático, assim como as interações influenciam em R_p . A **Equação 9** apresenta também os resultados para esse estudo.

$$R_p = -5,1 \times 10^5 - 5,1 \times 10^6 A + 2,8 \times 10^6 A^2 + 7,0 \times 10^6 t + 2,8 \times 10^6 t^2 + 5,8 \times 10^6 I + 2,8 \times 10^6 I^2 - 9,9 \times 10^6 At - 1,2 \times 10^7 AI + 8,7 \times 10^6 tI \quad (9)$$

Verifica-se que o efeito linear de **A** sobre R_p é negativo, embora seu efeito quadrático seja positivo. Por outro lado, os efeitos de **I** ou de **t** são sempre positivos (tanto na forma linear quanto quadrática). Esses resultados indicam que elevados valores de **R_p** podem ser obtidos em baixos valores de **A** e elevados valores de **I** e **t**. As interações entre **A** e **I** ($p < 0,00$), e entre **A** e **t** ($p < 0,00$) são negativas, mostrando que um decréscimo em **A** e um aumento em **I** ou em **t** causaria um aumento na resistência à polarização.

Estas são condições em que a deposição de cobre é favorecida, como pode ser observado nas Figuras 41B e 41C e **Equação 7**. Por outro lado, aumentos simultâneos de **I** e **t** também foram observados, o que provocaria uma elevação em **R_p**. Neste caso, a incorporação de Boehmita é favorecida. Desse modo, verifica-se que a elevação no valor de **R_p** é dependente não apenas da composição do revestimento compósito, mas possivelmente, do modo como esse revestimento é produzido.

A observação das superfícies de resposta (Figuras 44B, 44C e 44D) apresenta melhor estas interações, mostrando que se os parâmetros **t** e **I** forem aumentados e **A** for diminuído, serão obtidos elevados valores de **R_p**.]

3.3.3.1.2 Densidade de Corrente de Corrosão (I_{corr})

A Figura 45A apresenta o diagrama de Pareto para a variável I_{corr} com base no planejamento anteriormente apresentado na Tabela 9. Com 95% de confiança, foi observado que nenhum dos parâmetros estudados influenciou significativamente I_{corr} . Isso significa que os valores de I_{corr} de corrosão seriam estatisticamente independentes de **A**, **I** e **t**.

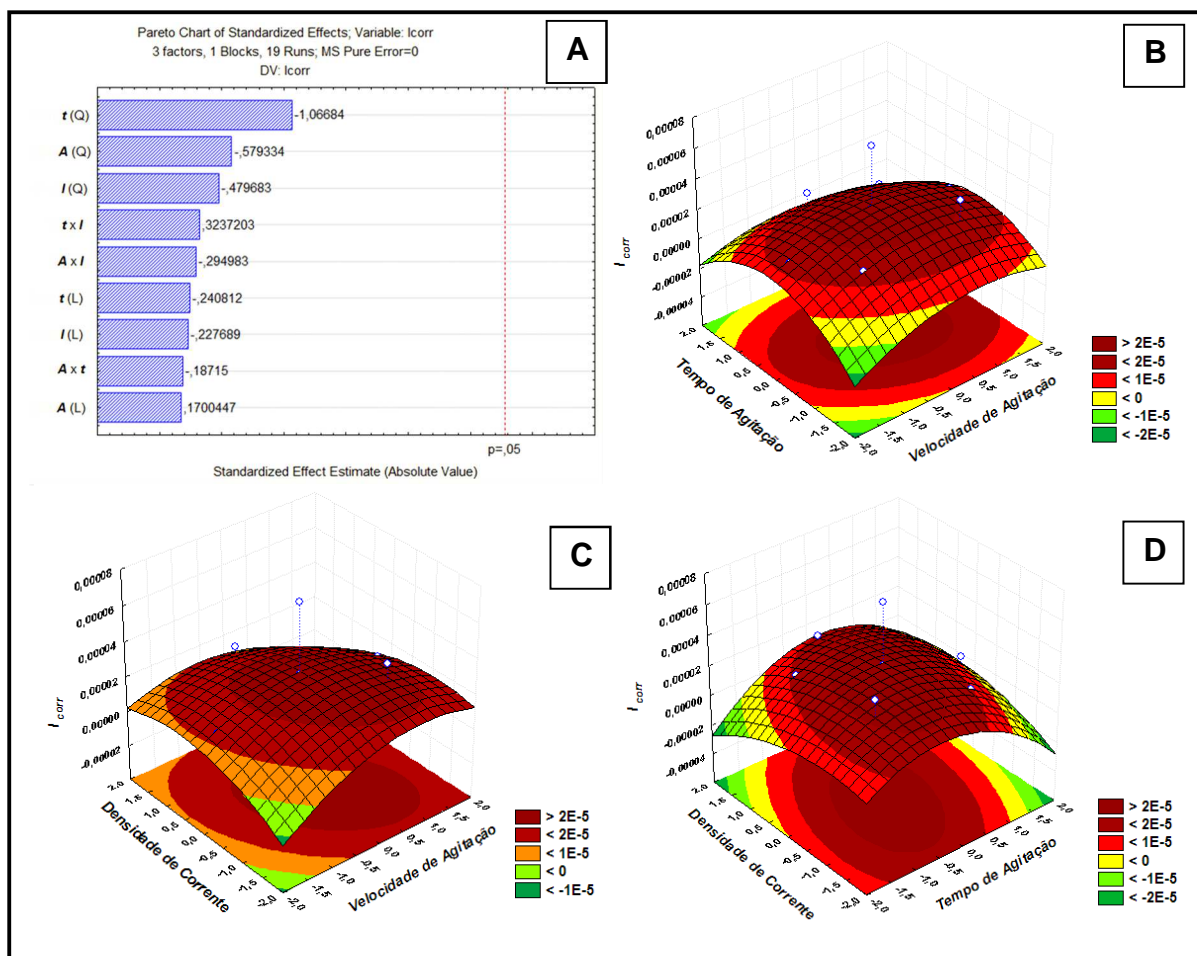


Figura 45: (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre t e A ; (C) Superfície de resposta da interação entre I e A ; (D) Superfície de resposta da interação entre I e t . Variável: Densidade de Corrente de Corrosão (I_{corr}).

Contudo, embora não significativa, a principal tendência observada nas superfícies de resposta das Figuras 45B, 45C e 45D é que os piores resultados em termos de I_{corr} ocorreriam nas proximidades do ponto central (condições dos experimentos P9, P10 e P11 da Tabela 12, em que todos os parâmetros apresentam nível 0). Verifica-se ainda, nas Figuras 45C e 45D, que isto seria mais favorecido em maiores valores de A e menores valores de I , condições em que apenas a deposição do cobre seria estimulada (Figura 37), indicando que a presença de Boehmita realmente elevou a proteção anticorrosiva dos revestimentos produzidos.

A partir destes resultados, os revestimentos referentes aos experimentos P1, P2, P4, P6 e P7 foram selecionados para a continuidade das caracterizações. Com base na Tabela 14, é possível notar que o revestimento produzido na condição P4

apresentou o maior valor de R_p e o menor valor de I_{corr} . Por outro lado, a condição P2 apresentou o menor valor de R_p .

Embora o revestimento produzido nas condições do ensaio P4 tenha apresentado o maior deslocamento de E_{corr} para valores mais negativos, foi aquele onde as características mais protetoras foram verificadas (menor valor de I_{corr} e maior valor de R_p). Este depósito foi produzido em menores valores de A e maiores valores de I e t . O % m/m $AIO(OH)$ deste revestimento foi de aproximadamente 9,6 %m/m. Já o revestimento que apresentou a pior proteção anticorrosiva foi produzido nas condições P2, isto é, em menores valores de A e t , e em elevados valores de I . Neste caso, o % m/m $AIO(OH)$ foi de aproximadamente 10,2 %m/m.

De acordo com Sabri, Sarabi e Kondelo (2012) a incorporação de partículas cerâmicas na matriz metálica parece exercer papel importante no aumento da resistência à corrosão dos revestimentos, uma vez que as mesmas parecem preencher os poros e microporos do revestimento e conseqüentemente diminuem a tendência a corrosão. Contudo, é possível notar, pelos valores de % m/m $AIO(OH)$ do melhor e do pior revestimento, que apenas a composição química não consegue explicar os resultados obtidos em termos de proteção anticorrosiva.

3.3.3.2 Caracterização morfológica

Em função dos resultados obtidos, as imagens de SEM dos revestimentos P1, P2, P4, P6 e P7 antes dos ensaios eletroquímicos são apresentados, respectivamente, nas Figuras 46 a 50.

É possível perceber que nas imagens das Figuras 46 e 47, que o revestimento produzido nas condições do ensaio P1 ($A = 1000$ rpm, $t = 2$ h e $I = 7$ A/m²) é mais rugoso que aquele obtido a partir do ensaio P2 ($A = 1000$ rpm, $t = 2$ h e $I = 21$ A/m²).

Embora a Tabela 13 mostre que a quantidade de Boehmita incorporada no revestimento P1 é um pouco menor que no revestimento P2, a diferença de rugosidade pode estar relacionada com o modo de incorporação dessas partículas em cada caso, confirmando que I também interfere no modo como as partículas de $AIO(OH)$ estão dispersas no revestimento, assim como sua quantidade (STANKOVIC; GOJO, 1996).

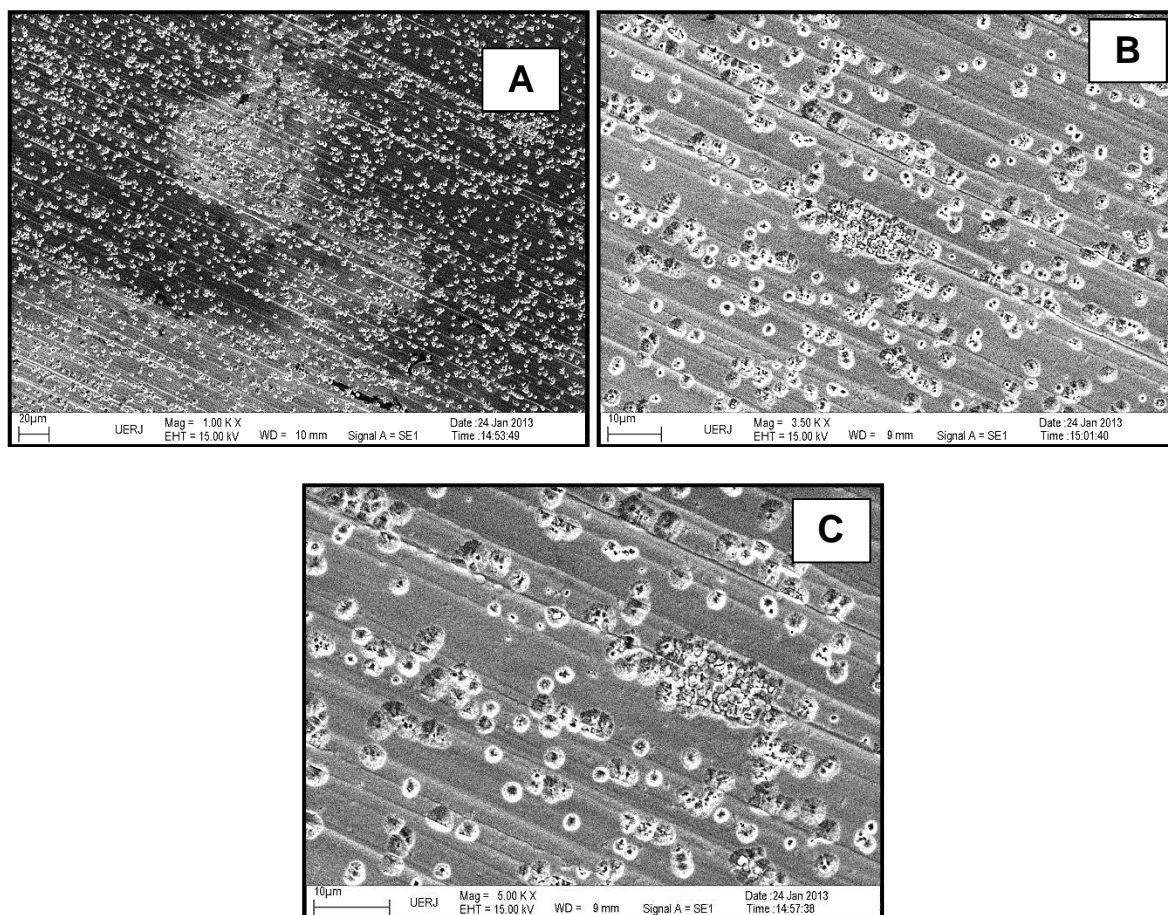


Figura 46: Imagens de SEM do revestimento P1 de Cu/AlO(OH) **(A)** 1000X, **(B)**, 3500X e **(C)** 5000X, produzido na condição de $A = 1000$ rpm, $t = 120$ min e $I = 7$ A/m².

Esta dependência entre o teor de nanopartículas e a densidade de corrente seria explicada por uma mudança no mecanismo o qual as partículas são capturadas (STANKOVIC; GOJO; 1996). Levando em conta que o aumento em I é favorável à incorporação das partículas e que, de modo similar ao que foi verificado para banho com citrato de sódio (FARIAS *et al.*, 2005), a relação negativa entre este parâmetro e A poderia favorecer a redução direta do complexo Cu-pirofosfato, a forma como a partícula poderia ser carregada para a superfície e poderia ter contribuído para que P2 apresentasse um revestimento mais homogêneo.

É interessante notar, porém, que no revestimento P2 (Figura 47C) há uma falha na superfície, a qual poderia ser relacionada pelo modo de adsorção das partículas na matriz metálica.

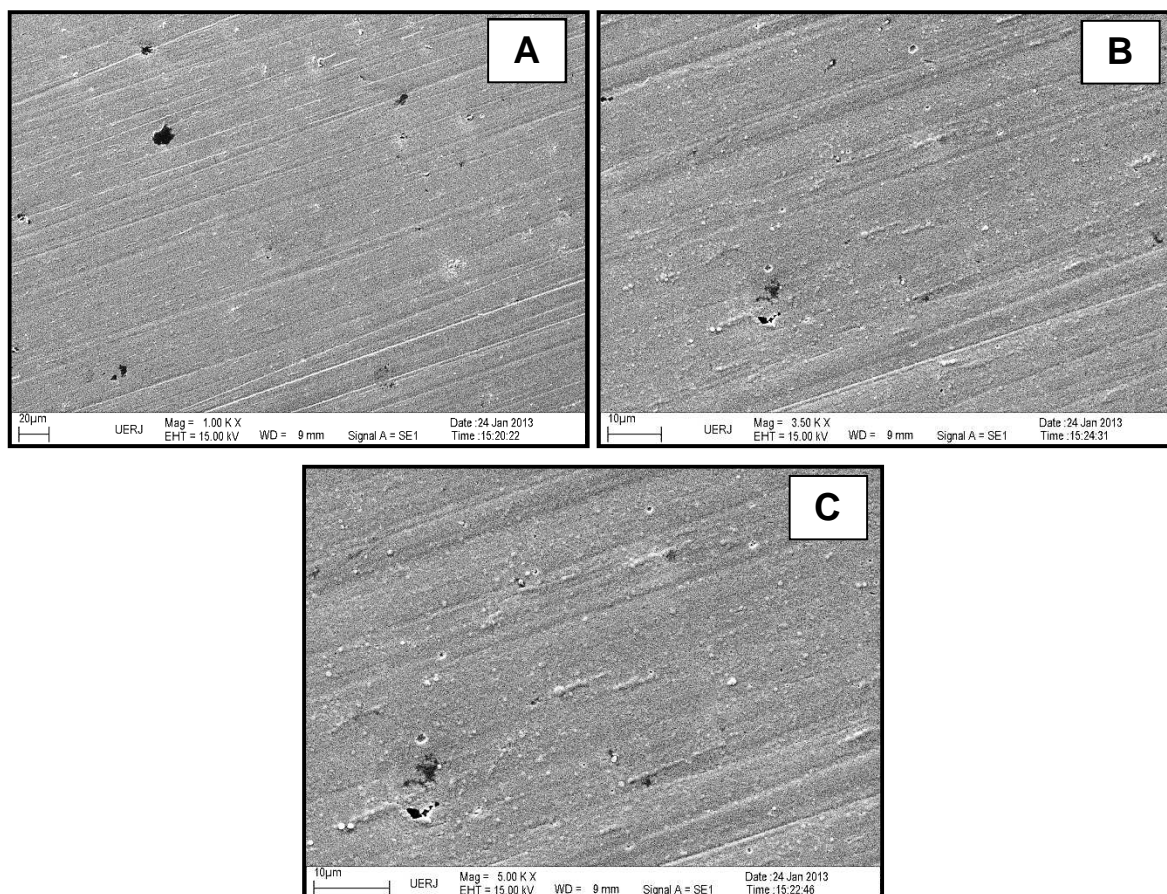


Figura 47: Imagens de SEM do revestimento P2 de Cu/AlO(OH) (A) 1000X, (B), 3500X e (C) 5000X, produzido na condição de $A = 1000$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m².

Provavelmente, ao serem carregadas juntamente com o complexo, estas partículas estariam mais fracamente adsorvidas na matriz, sendo conseqüentemente, mais facilmente desprendidas do revestimento (GUGLIELMI,1972). Essa falha poderia explicar o pior desempenho anticorrosivo apresentado por este revestimento.

Os três ensaios em que foram produzidos revestimentos que apresentaram as melhores condições anticorrosivas foram P4 ($A = 1000$ rpm, $t = 360$ min e $I = 21$ A/m²), P6 ($A = 1300$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m²) e P7 ($A = 1300$ rpm, $t = 360$ min e $I = 7$ A/m²) e as imagens da morfologia da superfície dos revestimentos são apresentados nas Figuras 48, 49 e 50.

A Figura 48 mostrou que a quantidade de Boehmita aumentou com a elevação de A , t e I . Porém, a rugosidade dos revestimentos não foi diretamente proporcional à quantidade de Boehmita, aumentando para maiores valores de A e para menores valores de I . Comparando ainda os revestimentos produzidos em P2 e

P4, onde a única mudança ocorreu em t (120 min para P2 e 360 min para P4), o aumento deste parâmetro também aumentou a rugosidade do revestimento formado.

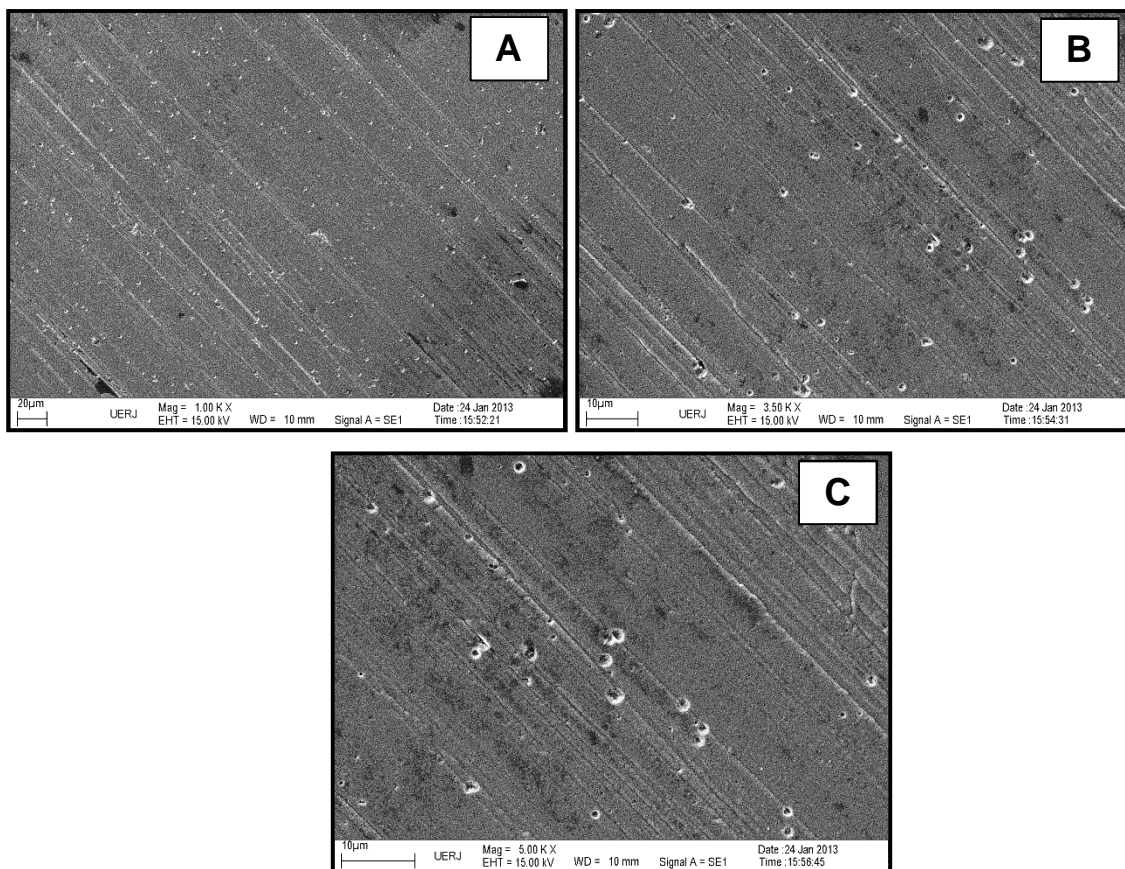


Figura 48: Imagens de SEM do revestimento P4 de Cu/AlO(OH) (A) 1000X, (B), 3500X e (C) 5000X, produzido na condição de $A = 1000$ rpm, $t = 360$ min e $I = 21$ A/m².

É possível observar semelhanças nas superfícies dos revestimentos produzidos nas condições P4 e P6, provavelmente em função de ambas possuírem o mesmo valor de I , apresentando o mesmo modo como as partículas de AlO(OH) são incorporadas à matriz metálica

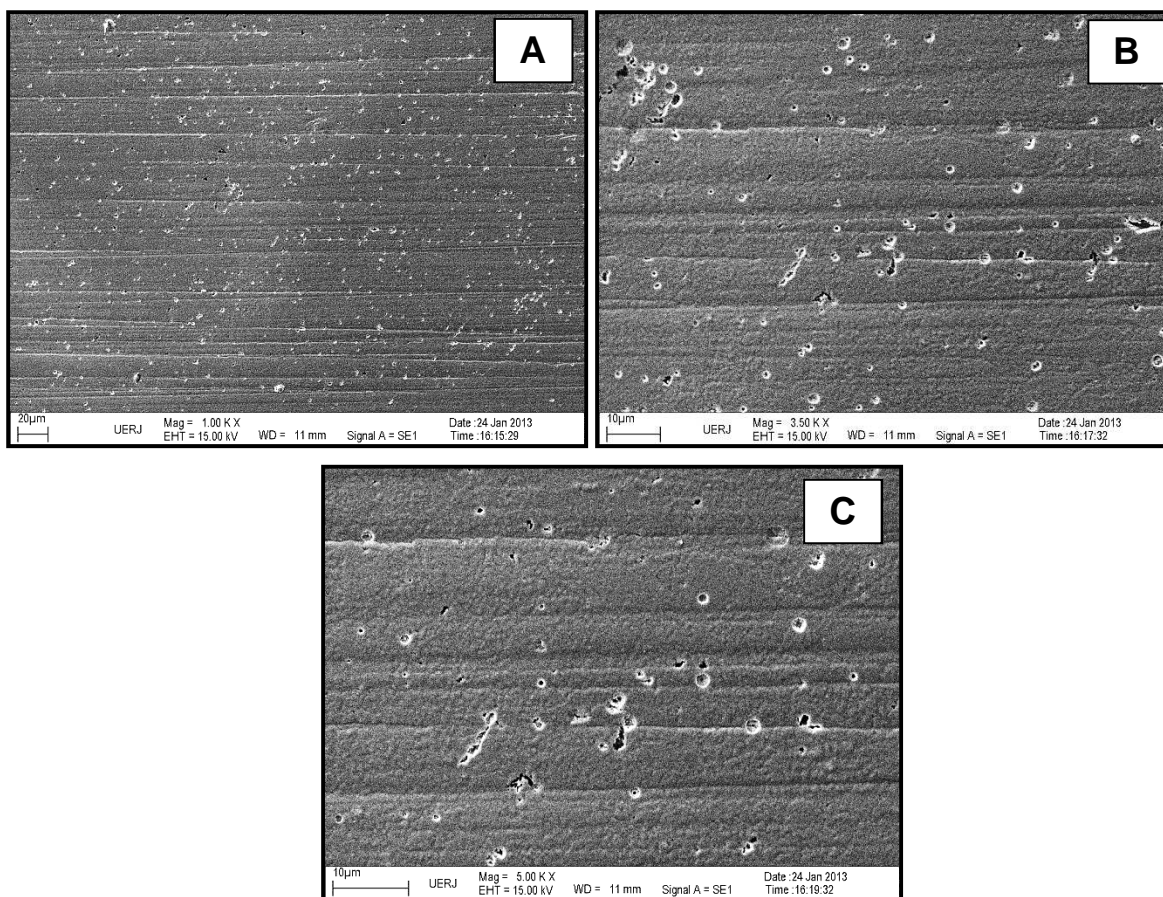


Figura 49: Imagens de SEM do revestimento P6 de Cu/AlO(OH) (A) 1000X, (B), 3500X e (C) 5000X, produzido na condição de $A = 1300$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m².

O modelo de Guglielmi (1972) propõe que a primeira etapa de adsorção das partículas em um revestimento compósito de matriz metálica seria de caráter físico, ocasionando uma camada de partículas fracamente adsorvidas, e uma cobertura da matriz bastante elevada. Na segunda etapa de adsorção, as partículas seriam fortemente adsorvidas, sendo progressivamente recobertas pelo metal em crescimento.

Assim, por ter provavelmente acelerado a projeção das partículas sobre o substrato, o aumento em A pode não ter permitido que a matriz cobrisse por completo as partículas fortemente adsorvidas da segunda etapa de adsorção. O aumento de t pode ter também contribuído, pela melhor estabilização das partículas. Esse fato pode ter sido ainda mais intensificado em menores valores de I , possivelmente pelo modo como os íons Cu(II), que carregam as partículas para o substrato, são reduzidos. Embora estas suposições sejam válidas, novos

experimentos são necessários para que se atinja uma conclusão mais definitiva sobre estes resultados.

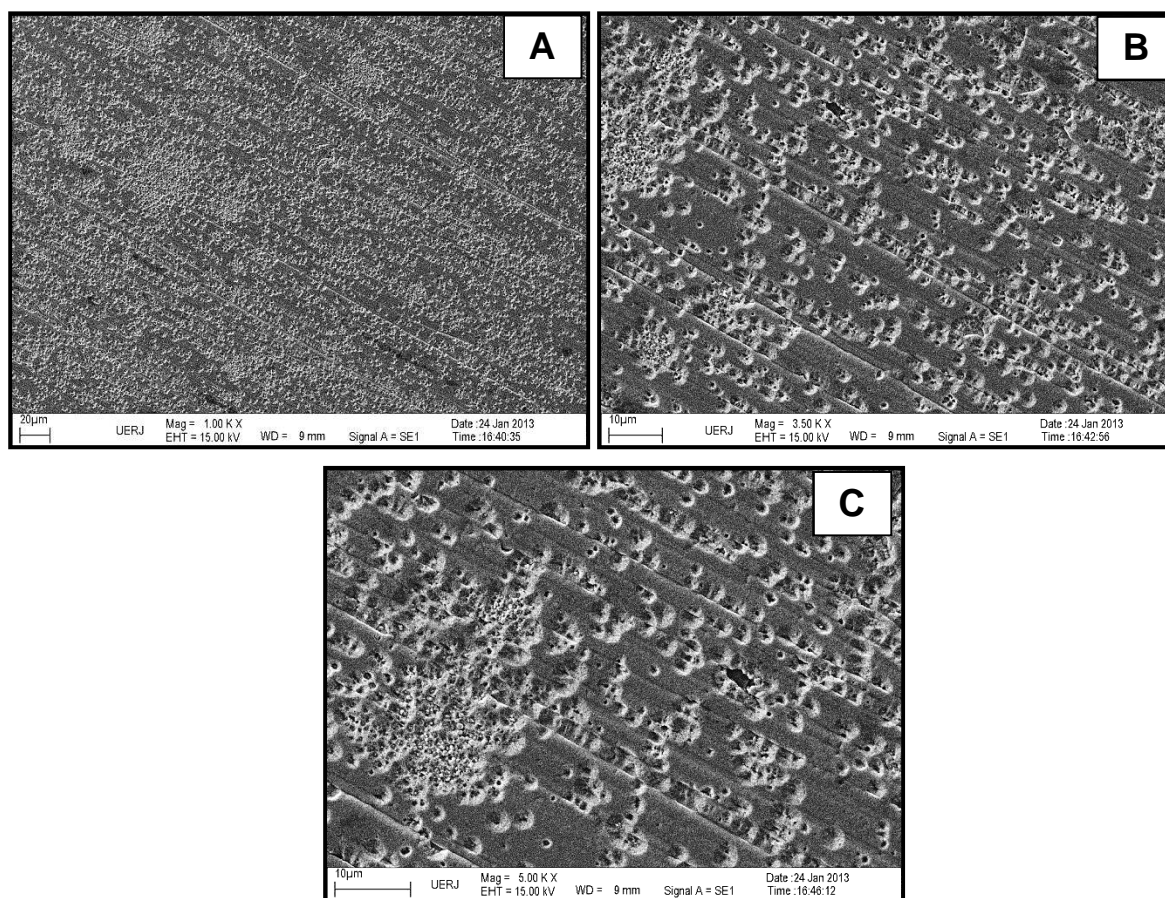


Figura 50: Imagens de SEM do revestimento P7 de Cu/AlO(OH) (A) 1000X, (B), 3500X e (C) 5000X, produzido na condição de $A = 1300$ rpm, $t = 360$ min e $I = 7$ A/m².

É interessante notar que os efeitos conjuntos dos parâmetros de deposição realmente interferem mais nas propriedades anticorrosivas e morfológicas dos revestimentos do que na composição química dos revestimentos. Assim, quando se compara os revestimentos produzidos nas condições P6 e P7, o aumento de t e a redução de I diferem em quase uma ordem de grandeza em termos de R_p (Tabela 14) e na morfologia da superfície (Figura 46), apesar de terem praticamente a mesma composição química (Tabela 13). Esses resultados devem estar diretamente relacionados como o modo de deposição e dispersão das partículas no revestimento, bem como no recobrimento das mesmas pela matriz metálica. .

CONCLUSÕES FINAIS

A partir dos estudos realizados no presente trabalho, foi possível concluir:

- Para os revestimentos compósitos onde partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram utilizadas a presença de citrato no banho contendo alumina causou uma maior polarização no substrato indicando uma maior dificuldade na redução do cobre e, conseqüentemente, na incorporação das partículas de alumina com tamanho de 40 μm .
- As camadas produzidas em menores densidades de corrente (4 A/m^2) foram mais aderentes e homogêneas para todas as condições avaliadas. Adicionalmente, não foi observada uma relação direta entre a velocidade de agitação (ou a densidade de corrente) e o teor de alumina depositado durante a eletrodeposição.
- A utilização de Boehmita (Disperal P2, Sasol) para a produção dos revestimentos compósitos Cu-óxido de alumínio possibilitou a utilização de um banho eletrolítico formado por suspensão mais estável das partículas de óxido de alumínio quando comparado aquele formado pela $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Velocidades de agitação do eletrólito mais elevadas (1400 rpm) permitiram maior estabilização das partículas em suspensão. Entretanto, não ocorreu dispersão completa das partículas na solução e mesmo com velocidades de agitação mais elevadas (1200 rpm) foram observados aglomerados de partículas de Boehmita adsorvidos sobre a superfície dos revestimentos.
- A partir dos resultados apresentados, é possível perceber o modo com o as partículas de alumina são incorporação da matriz metálica parecem agir em conformidade com os modelos de codeposição propostos por Guglielmi (1972) e Celis, Roos e Buelens (1987), sendo estes, complementares. Contudo, é válido ressaltar que esta dissertação não teve por objetivo estudar o modo como estas partículas são incorporadas à matriz, e dessa maneira, outros estudos se fazem necessários para avaliar a adição de tais partículas.
- Resultados da análise estatística do planejamento composto central nas condições estudadas mostraram que menores valores de I e elevados valores de A são condições que favorecem a deposição de cobre em banhos de pirofosfato. O parâmetro I também influenciou de maneira linear e positiva no teor de

AIO(OH), indicando ser um fator fundamental na incorporação das partículas de Boehmita. Maiores valores de t e I podem estabilizar a suspensão e aumentar o fluxo das partículas para o revestimento.

- Os parâmetros A , t e I , exercem uma influência nos valores de R_p e I_{corr} , onde nas condições dos menores valores de A e menores valores de t e I , obteve-se revestimentos com maiores valores de R_p e I_{corr} . As condições dos experimentos P4 ($A = 1000$ rpm, $t = 360$ min e $I = 21$ A/m²), P6 ($A = 1300$ rpm, $t = 120$ min e $I = 21$ A/m²), e P7 ($A = 1300$ rpm, $t = 360$ min e $I = 7$ A/m²) produziram depósitos com melhores propriedades anticorrosivas.
- A quantidade de Boehmita nos revestimentos produzidos aumentou com a elevação de A , t e I . Porém, a rugosidade dos revestimentos não foi diretamente proporcional à quantidade de Boehmita, aumentando para maiores valores de A e menores de I e que sua utilização permitiu a obtenção de revestimentos com teores entre 8 e 18 % m/m de AIO(OH).
- É interessante notar que os efeitos conjuntos dos parâmetros de deposição interferem de forma mais significativa nas propriedades anticorrosivas e morfológicas dos revestimentos do que na composição química dos mesmos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da concentração de Boehmita no banho eletrolítico;
- Estudar a microestrutura das camadas Cu-AIO(OH) depositadas em função dos diferentes parâmetros de preparação e sua influência na resistência a corrosão;
- Estudar o efeito da temperatura do banho eletrolítico no processo de codeposição das partículas de AIO(OH);
- Avaliar o comportamento do agente complexante a partir de ensaios de EQCM na solução eletrolítica na presença e ausência das partículas de AIO(OH);
- Realizar ensaios de difração de raios X (DRX) em baixo ângulo a fim de com o objetivo de confirmar as fases obtidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIAN, R. Novos Materiais: Tecnologia e Aspectos Econômicos. Rio de Janeiro, Publicação editada pelo Setor de Publicações e Programação Visual/COPPE/UFRJ, 2008.

ALVES, A.K. Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2005.

ARUNA, S.T.; GRIPS, V.K.W.; RAJAM, K.S. Synthesis and characterization of Ni-Al₂O₃ composite coatings containing different forms of alumina. Journal of Applied Electrochemistry. v. 40, p. 2161 – 2169, 2010.

ASTHANA, R. Processing effects on the engineering properties of cast metal matrix composites. Advanced Performance Materials, v.2, p.213-55, 1988.

BACON, M. Metal Matrix Composites – Engineering Materials Solutions. Materials Edge, p.33-41, 1989.

BARCELOS, A. M.; BRAGA, A. V. C.; D'ELIA, E.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Estudos voltamétricos sobre a influência de ligantes e aditivos na eletrodeposição de ligas cobre-zinco. Trabalho publicado em anais do XVII Congresso brasileiro de engenharia química, 2010, Foz do Iguaçu, ABEQ, 2010. 10 p.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Transport Phenomena. John Wiley & Sons Ed. New York, 1982.

BOCHINI, S.; MORLAT-THÉRIAS, S.; GARDETTE, J.L.; CAMINO, G. Influence of nanodispersed doehmite on polypropylene photooxidation. Polymer degradation and stability. v. 92, p. 1847 – 1856, 2007.

BRAGA, A. V. C.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Estudos do comportamento eletroquímico de banhos para eletrodeposição de ligas de Cu-Zn empregando microblanção de cristal de quartzo. Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012 (Congresso Internacional de Corrosão), Salvador, BA, 2012.

BUFFIERE, J.Y., MAIRE, E., CLOETENS, P., LORMAND, G., FOUGERES, R. Characterization of internal damage in a mmcp using x-ray synchrotron phase contrast microtomography. ActaMaterialia, v. 47, n.5, p. 1613-25, 1999.

BUND, A.; THIEMIG, D. Influence of bath composition and pH on the electrodeposition of alumina nanoparticles and copper. Journal of Applied Electrochemistry, v.27, p. 345-351, 2007.

BUND, A.; THIEMIG, D. Influence of bath composition and pH on the electrodeposition of alumina nanoparticles and nickel. Surface & Coatings Technology. v. 201, p. 7092 – 7099, 2007.

CABRAL, M.F. Estudos voltamétricos e microgravimétricos d deposição em subtensão de cádmio e chumbo sobre filmes finos de selênio. 155p. Tese (Doutorado em Ciências Físico – Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2008.

CALLISTER, W.D. Materials Science and Engineering: An introduction. 7th edition. USA: John Wiley & Sons, 2002.

CELIS, J.P.; ROOS, J.R.; BUELENS, C. A mathematical model for the electrolyte codeposition of particles with a metallic matrix. v. 134, p. 1402 – 1408, 1987.

CERRUTI, B.M. Estabilização de suspensões aquosas de alumina pela adição de taninos e quitosana quaternizada. 96p. Dissertação (Mestardo em Ciências Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2005.

CHASSAING E, QUANG KV, WIART R. Kinetics of copper electrodeposition in citrate electrolytes. Journal of Applied Electrochemistry. v. 16, p. 591 – 604, 1986.

CHAWLA, K.K. Composite Materials: Science and Engineering, New York, Spring Verlag. Materials Research and Engineering. Ed.B.Olchner, N.J.Grant, p.3, 1987.

CIUBOTARIU, A-C.; BENEÁ, L.; LAKATOS-VARSANYI, M.; DRAGAN, V. Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃-Ni nano composite coatings. Electrochimica Acta. v. 53, p. 4557 – 4563, 2008.

DAS, T.; MUNROE, P.; BANDYOPADYAY, S.; BELL, T.; SWAIN, M.V. Interfacial behaviour of 6061/Al₂O₃ metal matriz composite. Materials Science and Technology. v.13, n.9, p. 778 – 84, 1997.

DAUDT, N.F. Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica. 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2012.

DENÍCULI, F.D. Determinação de propriedades termoelásticas de compósitos particulados de matriz de metal utilizando um modelo micromecânico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG. 1999.

ERAUZKIN, E.A.; STILLER, K.; DUNLOP, G.L.; COUPER, M.J. The precipitation and sequence in Al-Mg-Si alloys. Acta Materialia. v. 46, p. 3893 – 3904, 1998.

FARIAS, L.T., LUNA, A.S., SENNA, L.F., LAGO, D.C.B. Eletrodeposição de ligas de Cu-Zn em eletrólitos de pirofosfato. Trabalho apresentado na 8^a COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Salvador, Bahia, 2005.

FARIAS, L.T., LUNA, A.S., SENNA, L.F., LAGO, D.C.B. Influence of cathodic current density and mechanical stirring on the electrodeposition of Cu-Co alloys in citrate bath. Materials Research. v. 11, p. 1 – 9 ,2008.

FERREIRA, V. Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$. 151p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2001.

FISCHER, M.V.T. Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição catalítica química em fase vapor. 63p. Dissertação (Mestrado em Nanociências) O Centro Universitário Franciscano de Santa Maria, Santa Maria, RS. 2010.

FRANSAER, J.; LEUNIS, E.; HIRATO, T.; CELIS, J-P. Aluminium composite coatings containing micrometre and nanometre-sized particles electroplated from a non-aqueous electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 32, p. 123 – 128, 2001.

FUNDO, A;M.B. Modificação de superfícies para aplicações em electrocatálise: Deposição autocatalítica de ligas metálicas e incorporação de partículas de metais em matriz polimérica. 174p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal. 2007.

FUSTES, J.; GOMES, A.; PEREIRA, M.I.S. Electrodeposition of Zn-TiO_2 nanocomposite films – effect of bath composition. *Journal Solid State Electrochemistry*. v. 12, p. 1435 – 1443, 2008.

GAIOTTO, P.B.C. Ensaio no processo de eletrodeposição da liga magnética supermalloy. 71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade do Pará, Curitiba, PR. 2007.

GANG, W.; LI, N.; ZHOU, D.; MITSUO, K. Electrodeposited $\text{Co-Ni-Al}_2\text{O}_3$ composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 176, p.157-164, 2004.

GHORBANI, M.; MAZAHARI, M.; KHANGHOLI, K.; KHARAZI, Y. Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, v.148, p. 71-76, 2001.

GOMES, A.C.T. Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2 . Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Santa Catarina, SC. 2005.

GUGLIELMI, N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolyte baths. v.119, p.1009 – 1012, 1972.

GÜL; KILIÇ; ASLAN; ALO; AKBULUT. Characteristics of electro co-deposited $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings. *Wear*. v. 267, p. 976 – 990, 2009.

GUO, D.; ZHANG, M.; JIN, Z.; KANG, R. Effect of direct current and pulse plating on the EDM performance of copper-zirconium diboride composites. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. v. 14, p. 1 – 5, 2007.

HASHIMOTO, A.I. Estudo da deposição química de cobalto em superfícies de silício pré-ativadas por paládio. 98p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2008.

HOFFMANN, A.A. Imobilização de Corantes no Material Híbrido Acetato de Celulose-Óxido de Titânio: algumas aplicações eletroanalíticas. 70p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2006.

HOU, K.H.; CHEN, Y.C. Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ composite coatings. v. 257, p. 6340 – 6346, 2011.

HOVESTAD, A.; JANSSEN, L.J.J. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. Journal of Applied Electrochemistry. v. 25, p. 519 – 527, 1995.

JOHANNSEN, K.; PAGE, D.; ROY, S. A systematic investigation of current efficiency during brass deposition from a pyrophosphate electrolyte using RDE, RCE and QCM. Electrochimica Acta. v. 45, p. 3691 – 3702, 2000.

KAEFER, L.F. Análise do comportamento eletroquímico de revestimentos de carbeto de tungstênio cimentados obtidos por aspersão térmica. 190p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2004.

KELLY, A. Structure and Properties of composites. (Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Ed. Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J.). VCH Publishers Inc. Basel, v.13 (vol. editor Chou, T.W.), cap.1, p.3, 1993.

KHAN, T.R., ERBE, A., AUINGER, M., MARLOW, F., ROHWERDER, M. Electrodeposition of zinc-silica composite coatings: challenges in incorporating functionalized silica particles into a zinc matrix. Science and Technology of Advanced Materials, v.12, p.1-9, 2011.

LAGO, D.C.B. Estudo de parâmetros de eletrodeposição de cobre em eletrólito de pirofosfato com o uso de formas modulas de corrente. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 1993.

LAVANANT, A. Contribution À l'Etude du Mécanisme d'Incorporation de Particules Solides das um Dépôt Electrolytique. 176p. (Thèse de Doctorat) – Université Pierre et Marie Curie, Paris, França. 1991. *apud* MALFATTI, C.F. Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de Níquel com Al₂O₃ e SiC. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2000.

LEKKA, M., ZENDRON, G., ZANELLA, C., LANZUTTI, A., FEDRIZZI, L., BONORA, P.L. Corrosion properties of micro- and nanocomposite copper matrix coatings produced from a copper pyrophosphate bath under pulse current. Surface and Coatings Technology, v.205, p. 3438-3447, 2011.

LENCINA, D.C.; AHRENS, C.H.; SALMORIA, G.V.; LAFRATTA, F.H. Moldagem por injeção da PA 6.6 em moldes de Estereolitografia Metalizados com Ni-P pelo

Processo *Electroless*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Carlos, SP. v. 17, p. 88 – 92, 2007.

LENCINA-GARCÍA, E.; URRUTIA-GARCÍA, I, DíEZ, J.A.; SALVO, M.; SMEACETTO, F.; GAUTIER, G.; SEDDON, R.; MARTIN, R. Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC compositionally graded multilayered coatings. *Electrochimica Acta*. v. 54, p. 2556 – 2562, 2009.

LIMA, F.A.S. Eletrodeposição de filmes finos de CdTe para aplicação em células solares fotovoltaicas. 114p. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas) – Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, CE. 2010.

LIPPER, G.C. Rota de processo para concentração de minérios de ferro hidratados. 158p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG. 2012.

MAFALTTI, C.F. Elaboração e Caracterização de Nanocompósitos Ni-P-SiC Eletrodepositados. 147p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2004.

MALFATTI, C.F. Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de Níquel com Al₂O₃ e SiC. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2000.

MALFATTI, C.F., VEIT H.M., MENEZES T.L, ZOOPAS FERREIRA J., RODRIGUES J.S, BONINO J-P. The surfactant addiction effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings. *Surface & Coatings Technology* v. 201, p. 6318-6324, 2007.

MARTINS, D.F. Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos. 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2009.

MASCLAU, B. Electrodeposition de revetements composites ZnNi/SiC. Diplome d'études superieures specialisees, Universite Paul Sabatier, France. 1998. *apud* BATTISTI, L.C. Influência do pH e da velocidade de agitação do banho de Influencia do pH e da velocidade agitação do banho de eletrodeposição no desempenho de revestimentos de zinco e zinco -nanocompósitos. 80p. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharel (Engenharia Industrial Química) -Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS. 2011.

MELO, L.O. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura. 96p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos SP. 2001.

MENEZES, T.L. Elaboração e caracterização de revestimentos compósitos de zinco com talco e bentonita. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2008.

MENUCCI, M.M. Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto. 104p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2006.

MINATTI, E. Um novo modelo para a interação entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes. Tese (Doutorado em Ciências Físicas e Matemáticas), Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MISHRA, R.S., VALIEV, R.Z., McFADDEN, S.X., ISLAMGALIEV, R.K., MUKHERJEE, A.K. Severe Plastic Deformation Processing and High Strain Rate Superplasticity in an Aluminium Matrix Composite. Scripta Materialia, v.40, n.10, p.1151-55, 1999.

MISRA, A.; GIBALA, R. Plasticity in Multiphase Intermetallics. Intermetallics, Oxford, v.8, n.9 – 11, p.1025 – 1034, Sep. 2000.

MOURISCO, A.J. Preparação e Caracterização de Compósito de Matriz de Alumínio - 1.100 com Partículas de SiC por Metalurgia do Pó. Dissertação de Mestrado – IPEN, International, v.1, p. 889 – 95, 1987.

MUSIANI, M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials Science. Electrochimica Acta, v. 45, p. 3397-3402, 2000.

NECKEL, I.T. Crescimento e Morfologia de Ligas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ Eletrodepositadas Sobre Si(111) Tipo-n. 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2009.

NOWAK, P.; SOCHA, R.P.; KAISHEVA, M.; FRANSAER, J.; CELIS, J-P.; STOINOV, Z. Electrochemical investigation of the codeposition of SiC and SiO_2 particles with nickel. Journal of Applied Electrochemistry. v. 30, p. 429 – 437, 2000.

OLIVEIRA, L.G.; DUAILIBI, J.; NÓBREGA, M.C.S. Efeito do tipo de eletrólito em suspensões de zircônia e misturas de alumina com zircônia parcialmente estabilizada com cálcio e ítria. Trabalho apresentado em anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, SP, 26 a 29 de maio, 2002.

OLIVEIRA, R.S.; PINHEIRO, M.A.S. Caracterização de Materiais Compósitos. Trabalho apresentado na XI CREEM, Instituto Politécnico, Nova Friburgo, RJ, 30 de agosto a 3 setembro, 2004.

ONICIU, L., MURESAN, L. Some fundamentals aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition. Journal of Applied Electrochemistry. v. 21, p. 565-574, 1991.

OREKHOVA, V.V.; ANDRYUSHCHENKO, F.K. Kinetics laws of electrode reactions in polyligand electrolytes: The joint reduction of cations. *Electrokhimiya*. v. 14, p. 240 – 245, 1978. *apud* SENNA, L. F. Estudos dos parâmetros para eletrodeposição de ligas Cu-Zn a partir de eletrólitos de pirofosfato. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 1991.

PANZERA, T.H. Desenvolvimento de um material compósito cerâmico para aplicação em mancais porosos. 193p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG. 2007.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. 2. Ed. New York: John Miley & Sons. 372p. 2006.

PEELA, N.R.; MUBAYI, A.; KUNZRU, D. Washcoating of γ – alumina on stainless steel microchannels. *Catalysis Today*. v. 147s, p. S17 – S23, 2009.

PINHO, P.A.S.C. Processamento coloidal de cerâmicos de espinela de alumínio ($MgAl_2O_4$). 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Cerâmica e do Vidro - Universidade de Aveiro, Oliveira de Azeméis, Portugal. 2008.

PINTO, E.M. Novos materiais nanoestruturados para aplicações electroquímicas. 223p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Coimbra, Portugal. 2010.

POPIOLSKI, T.M. Avaliação da incorporação de nanopartículas de ouro em filmes automontados de polieletrólitos fracos. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Petrópolis, RJ. 2011.

PROENÇA, F.P.H. Tecnologia para texturização hemisférica suave de células solares fotovoltaicas. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG. 2007.

QUINTINO, M.S.M. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection alaysis (BIA) para aplicações analíticas. 117p. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2003.

RACK, H.J. Fabrication of High Performance Powder-Metallurgy Aluminium Matrix Composites. *Metal-Matrix Composites, Advances in Material Technology: Monitor*. v.17, p.80-91, 1990.

REZENDE, M.C.; BOTELHO, E.C. O uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. São Carlos, SP. v.10, p. E4 – E10, 2000.

RIBEIRO, M.C. Ligas à base de cobalto depositadas quimicamente: propriedade magnéticas e catalíticas. 190p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2009.

ROBIN, A.; SANTANA, J.C.P.; SARTORI, A.F. Characterization of copper-silicon nitride composite electrocoatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.40, p. 507-513, 2010.

RODE, S. HENNINOT, C. VALLIERES, C. MATLOSZ, M. Complexation Chemistry in Copper Plating from Citrate Baths. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 151, p. C405 – C411, 2004.

ROQUE, J.M.F. Estudo da eletrodeposição da liga Zn-Co sobre aço carbono e sua resistência a sua corrosão. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2010.

ROSSI, J.L. Materiais compósitos de matriz metálica – perspectivas de uso. Trabalho apresentado no 12º Seminário de Metais Não Ferrosos. 31/10 a 01/11/2011 – São Paulo, SP. 2011.

ROUXINOL, F.P.M. Estudo do processo de deposição e propriedades de filmes de óxido de tungstênio obtidos por uma nova técnica de deposição. 84p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de Campinas, Campinas, SP. 2003.

SABRI, M.; SARABI, A.A.; KONDELO, S.M.N. The effect of sodium dodecyl sulphate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings. *Materials Chemistry and Physics*. v. 136, p. 566 – 569, 2012

SÁNCHEZ, F.A.L.; REIFLER, F.A.; CLEMENS, F.; AMICO, S.C.; BERGMANN, C.P. Obtenção de um revestimento compósito de poliéster-uretana reforçado com alumina pela técnica de deposição por imersão sobre fibras de poliamida 6. *Cerâmica*. v. 55, p. 379 – 384, 2009.

SANTOS, A.M. Estudo de compósitos híbrido polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2006.

SCULLY, J.R.; TAYLOR, D.W. Electrochemical methods of corrosion testing. *Metals Handbook*. v.13. Corrosion, 9 ed., American Society for Metals, 1987.

SENNA, L. F. Estudos dos parâmetros para eletrodeposição de ligas Cu-Zn a partir de eletrólitos de pirofosfato. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 1991.

SENNA, L.F.; LUNA, A.S. Experimental Design and Response Surface analysis as Available Tools for Statistical Modeling and Optimization of Electrodeposition Processes – Chapter 7 em SEBAYANG, D.; HASAN, S.B.H. First Published, April, 2012, printed in Croatia.

SILVA Jr, A.I.; FILHO, H.C.A.; SILVA, R.C. Testes de desempenho de eletrodos: Eletrodos de referência. *Química Nova*. v.23, p. 512 – 517, 2000.

SILVA, E.M. Estudo das propriedades de ligas Co-Ni obtidas por eletrodeposição. 118p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2009.

SILVA, F. L. G.; CRUZ, V. G. M.; GARCIA, J. R.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu–Co alloys in citrate medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, London, v. 38. n. 12. p. 1763–1769. Dec., 2008.

SOUZA, E.A. Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2007.

STANKOVIC, V.D.; GOJO, M. Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles. *Surface and Coatings Technology*, v.81, p. 225-232, 1996.

SZCZYGIEL, B.; KOLODZIEJ, M. Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance. *V. 50*, p. 4188 – 4195, 2005.

TAVANDASHTI, N.P.; SANJABI, S. Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor. *Processo in Organic Coatings*. v. 69, p. 384 – 391, 2010.

THIEMIG, D; BUND, A. Influence of ethanol on the electrocodepositioun of Ni/Al₂O₃ nanocomposite filmes. *Applied Surface Science*. v. 255, p. 4164 – 4170, 2009.

TUAWERI, T.J.; WILCOX, G.D. Behaviour of Zn-SiO₂ electrodeposition in the presence of N,N – dimethyldodecylamine. *Surface & Coatings Technology*. v. 200, p. 5921 – 5930, 2005.

UKSENE, V., SURVILA, A., ZUKAUSKAITĖ, A. The electroreduction mechanism of copper (II) citrate complexes. *Russian Journal of Electrochemistry*. v. 32, p. 950-965, 1996.

VALMIR, F.J. Construção de equipamento para eletroquímica e caracterização de filmes de polipirrol. 175p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1991.

VENTURA, A.M.F.M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. v. 21, p. 10 – 19, 2009.

VRUBLEVSKY, I.; CHERNYAKOVA, K.; BUND, A.; ISPAS, A.; SCHMIDT, U. Effect of anodizing voltage on the soption of water molecules on porous alumina. *Applied Surface Science*. v. 258, p. 5394 – 5398, 2012.

WANG, S.; BRADFORD, S.A. Potentiodynamic polarization measurement by controlling potential inside a crevice. In: BRONSON, A.; WARREN, G. *Techniques for*

corrosion measurement. Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1992.

WANG, S-C.; WEI, W-C. Characterization of electroplated Ni/SiC and Ni/Al₂O₃ composite coatings bearing nanoparticles. Journal Materials Research Society. v. 18, p. 1566- 1574, 2003.

WANG, Y.L.; WAN, Y.Z.; ZHAO, S.M.; TAO, H.M.; DONG, X.H. Electrodeposition and characterization of Al₂O₃-Cu(Sn), CaF₂-Cu(Sn) and talc-Cu(Sn) electrocomposite coatings. Surface and Coatings Technology, v.160, p. 162-166, 1998.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: EDUSP, 2003.

WU, G.; LI, N.; ZHOU, D.; MITSUO, K. Electrodeposited Co-Ni- Al₂O₃ composite coatings. Surface and Coatings Technology. v. 176, p. 157 – 164, 2004.

YANO, D.H.S.; PINTAÚDE, D. Efeito da fração volumétrica de carbeto de cromo em revestimentos intermetálicos Ni-Al por Plasma Arco Transferido. Programa Institucional de Iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2010.

ZAMBLAU, I.; VARVARA, S.; MURESAN, L.M. Corrosion behavior of Cu-SiO₂ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition in the presence of cetyltrimethyl ammonium bromide. Journal Material Society, v.46, p. 6484-6490, 2011.

ZHENG; AN. Electrodeposition of Zn-Ni- Al₂O₃ nanocomposite coatings under ultrasound conditions. Journal of Alloys and Compounds. v. 459, p. 548 – 552, 2007.

ANEXOS**ANEXO 1****Propriedades Físico-químicas γ - Al_2O_3 Merck**

Massa Molecular	101, 96 g/mol
Ponto de Fusão	2050 °C
Ponto de Ebulição	2980 °C
Densidade	4,0 g/cm ³
“Bulk density”	500 Kg/m ³
Valor de pH	ca 7,6 (100 g/L, H ₂ O, a 20 °C)
Solubilidade em água, a 20 °C	Praticamente insolúvel

ANEXO 2

Disperal ® P2: Boehmita (Sasol)

Composição Química	
Al ₂ O ₃	72 ppm
Na ₂ O	0,002 ppm
NO ₃	4,0 ppm

Propriedades	
Densidade	850 g/L
Tamanho das Partículas *	45 µm
Área Superficial (BET) **	260 m ² /g
Volume dos Poros **	0,5 cm ³ /g
Tamanho de Cristallito- DRX	4,5 nm
Tamanho das Partículas após Dispersão	25 nm
Dispersabilidade em água	97% m/m

* Tamanho da partícula na forma de pó seco.

** Após ativação a 550 °C por 3 horas.

ANEXO 3

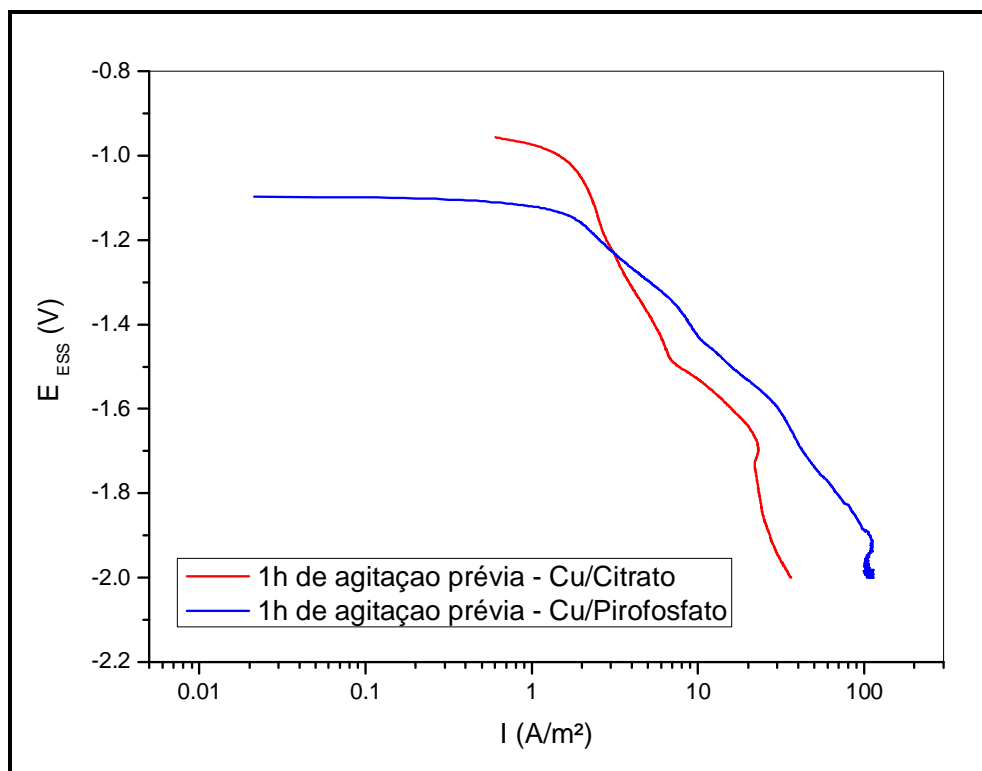


Figura 51: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono em 1 hora de agitação prévia, obtidas a partir de banho contendo CuSO_4 0,02 mol/L+ pirofosfato de potássio 0,90 mol/L e partículas de γ - alumina (20 g/L) e CuSO_4 0,02 mol/L+ citrato de sódio 1,00 mol/L e partículas de γ - alumina (20 g/L); $v = 1$ mV/s.

ANEXO 4