



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

RAFAEL SANTOS BARBOSA

EFEITO DA ADIÇÃO DO GLICEROL
NA ELETRODEPOSIÇÃO DO COBRE
EM SUBSTRATO DE AÇO



SALVADOR
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL



**EFEITO DA ADIÇÃO DO GLICEROL NA ELETRODEPOSIÇÃO DO COBRE EM
SUBSTRATO DE AÇO**

RAFAEL SANTOS BARBOSA

SALVADOR – BA
2021

RAFAEL SANTOS BARBOSA

**EFEITO DA ADIÇÃO DO GLICEROL NA ELETRODEPOSIÇÃO DO COBRE EM
SUBSTRATO DE AÇO**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial - PEI da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientadores:

Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza

Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento

SALVADOR – BA
2021

B238 Barbosa, Rafael Santos.
Efeito da adição do glicerol na eletrodeposição do cobre em
substrato de aço/ Rafael Santos Barbosa. – Salvador, 2021.
137 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza.
Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola
Politécnica, 2021.

1. Cobre. 2. Eletrodeposição. 3. Glicerol. 4. Sustentabilidade. 5.
Corrosão - resistência. I. Souza, Carlos Alberto Caldas de. II.
Nascimento, Marcio Luis Ferreira. III. Universidade Federal da Bahia.
IV. Título.

CDD: 669.0284

**“EFEITO DA ADIÇÃO DO GLICEROL NA ELETRODEPOSIÇÃO DO COBRE EM
SUBSTRATO DE AÇO”.**

RAFAEL SANTOS BARBOSA

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:



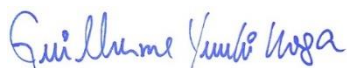
Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza
Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Brasil, 1994.



Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento
Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Brasil, 2004.



Prof. Dr. Tereza Cristina de Farias Guimarães
Doutor em Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Brasil, 1998.



Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga
Doutor Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie, pela Université Grenoble Alpes (UGA), França, 2017.

Salvador, BA - BRASIL
Março/2021

*Dedico este trabalho aos meus pais Carlos e Ana,
que apesar do pouco grau de instrução, me incentivaram
a continuar seguindo em frente, em busca de dias melhores.*

AGRADECIMENTOS

Eu sou grato pela capacidade de reconhecer todos aqueles que foram e são importantes na minha jornada. Por isso, eu não poderia encerrar esse valioso trabalho sem render os meus sinceros agradecimentos:

- Primeiramente, a DEUS, por ter me consentido a realização deste trabalho.
- Aos meus pais, que, com amor e dedicação, ensinaram-me a ser uma pessoa honrada, capaz de contribuir com o mundo.
- Às minhas irmãs, por me apoiarem em todas as etapas do meu desenvolvimento pessoal e profissional.
- Aos meus familiares, pelo apoio incondicional.
- Aos meus amigos, pelos momentos de incentivo e descontração necessários à conclusão de mais um sonho acadêmico.
- Aos meus professores orientadores, Dr. Carlos Alberto Caldas e Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento, por acreditarem na minha capacidade e contribuírem diretamente com a elaboração deste projeto.
- Aos meus colegas de laboratório, por compartilharem conhecimentos e soluções importantes para esta minha realização.
- Aos alunos de iniciação científica, por ajudarem na rotina das atividades laborais necessárias ao encerramento desse ciclo.
- Aos meus colegas de Mestrado, por fazerem parte do meu dia-a-dia na conclusão das disciplinas e atividades do curso.
- A CAPES pela bolsa de mestrado durante os dois anos de pesquisa, o que tornou possível a finalização deste projeto.
- Aos professores do DCTM e do PEI, que sempre me inspiraram.
- Aos Laboratórios Protec, Lamume e LCE, pela realização dos ensaios que ajudaram a compor este trabalho.
- À Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície – ABTS e ao Senai Nadir Dias de Figueiredo, por contribuírem, através do contato com as práticas industriais.
- Obrigado a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para que eu conseguisse cumprir mais essa etapa da minha vida.

*“Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais inteligente,
mas o que melhor se adapta às mudanças”.*

Leon Cassity Megginson (1921 - 2010)

BARBOSA, S. R. **Efeito da Adição do Glicerol na Eletrodeposição do Cobre em Substrato de Aço**. 2021. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, BA. 2021.

RESUMO

Eletrodepósitos de cobre (Cu) são utilizados para melhorar a resistência à corrosão dos substratos de aço carbono em várias aplicações, principalmente nas indústrias aeronáutica, petrolífera e automotiva. O uso de compostos que aumentam a eficiência da deposição e a resistência à corrosão vem atraindo um crescente interesse acadêmico e industrial. À medida que o estado da arte procura novas fontes na melhoria de processos, a indústria busca soluções para o desenvolvimento sustentável, com intuito de tornar seus procedimentos ecologicamente corretos. A partir de tal viés, foi utilizado o glicerol como aditivo – cuja influência em banhos de cobre ainda é pouco relatada na literatura – e adotada a solução ácida de sulfatos, composta por 0,8 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,5 M H_2SO_4 , para efetuar as eletrodeposições. Tal banho vem sendo analisado como alternativa promissora para mitigar danos ambientais e de segurança causados por soluções tradicionais comercializadas pela indústria que, em sua maioria, contêm cianetos. Neste estudo, o efeito do uso do aditivo foi investigado em banhos de eletrodeposição à base de cobre para revestimento em substrato de aço AISI 1010. Eletrodeposições foram realizadas em solução eletrolítica em temperatura ambiente na presença e na ausência do aditivo. A eficiência foi analisada por deposição galvanostática e a resistência à corrosão foi avaliada em testes eletroquímicos e medidas de perda de massa. Foram obtidos cristalitos nanométricos de cobre com média de 30 nm. Os resultados mostraram que a adição do glicerol reduziu em 28% o tamanho dos grãos dos eletrodepósitos de cobre, confirmado por ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Concluiu-se que houve a formação de fases mais compactas dos depósitos de cobre, que aumentou em aproximadamente 96% a eficiência da eletrodeposição, assim como promoveu a elevação das propriedades de resistência à corrosão dos depósitos. Uma patente, fruto do trabalho desenvolvido, foi depositada no INPI.

Palavras-chave: Eletrodeposição, cobre, glicerol, corrosão, sustentabilidade

BARBOSA, S. R. **Effect of Glycerol Addition on Copper Electrodeposition on Steel Substrate**. 2021. 137f. (Dissertação Mestrado em Engenharia Industrial). Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, BA. 2021.

ABSTRACT

Copper (Cu) electrodeposits are used to improve the corrosion resistance of carbon steel substrates in various applications, mainly in aeronautical, oil and automotive industries. The use of such compounds that increase deposition efficiency and corrosion resistance has attracted growing academic and industrial interests. As the state of the art seeks new sources of process improvements, industry seeks solutions for sustainable development, with the aim of making its procedures ecologically correct. From such bias, glycerol was used as additive - whose influence in copper baths is still few reported by literature - the acid sulfate solution chosen was composed by 0.8 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and 0.5 M H_2SO_4 and was adopted to perform electrodepositions. Such bath has been analyzed as a promising alternative to mitigate environmental and safety damage caused by traditional solutions proposed by industry which, in their majority, contain cyanides. In this study the effect of such additive was investigated in copper-based electrodeposition baths for coatings on AISI 1010 steel substrate. Electrodepositions were carried out in an electrolyte solution at room temperature, in the presence and absence of additive. The efficiency was analyzed by galvanostatic deposition and the corrosion resistance was evaluated by electrochemical tests and mass loss measures. Nanometer copper crystallites with an average of 30 nm were obtained. The results showed that the addition of glycerol reduced the grain size of copper electrodeposits by 28%, confirmed by Scanning Electron Microscopy (SEM) test. It was concluded that there was formed more compact phases of copper deposits that increased the efficiency of electrodeposition by approximately 96%, as well as promoted the elevation of the corrosion resistance properties of the deposits. A patent, resulted from the present work, was filed to INPI.

Keyword: Electrodeposition, copper, glycerol, corrosion, sustainability

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Processo esquemático de proteção catódica de zinco em aço carbono.	29
Figura 2 – Processo esquemático de proteção anódica de cobre ou níquel em aço carbono.	29
Figura 3 – Processo esquemático de proteção por barreira de tintas em aço carbono.	30
Figura 4 – Cladização por laminação de chapa conjunta.	32
Figura 5 – Estrutura metálica sendo revestida por imersão a quente em zinco fundido.	33
Figura 6 – Sistema de aplicação de aspensão térmica por chama oxi-acetilênica....	33
Figura 7 – George Richards Elkington (1801 - 1865), inventor e empreendedor inglês, em obra do pintor irlandês Samuel West (1810 - 1867).	35
Figura 8 – Esquema básico de uma célula eletrolítica.	36
Figura 9 – Ilustração esquemática de posicionamento do ânodo para eletrodeposição no interior de peças tubulares.	40
Figura 10 – Sequência típica de limpeza para eletrodeposição.	43
Figura 11 – Esquemática geométrica da célula de Hull, conforme patente US 2,149,344 (HULL, 1935).	48
Figura 12 – Formação de invólucro de hidratação em torno de um íon carregado positivamente e negativamente, como ilustrado por cobre (cátion) e sulfato (ânion).	52
Figura 13 – Pintura atribuída a Carl Wilhelm Scheele (1742 – 1786), químico farmacêutico de origem sueca que descobriu a glicerina em 1783. Autor desconhecido.	57
Figura 14 – Prospecção tecnológica realizada nas plataformas Web of Science e Scopus, utilizando as palavras chaves da Tabela 3.	60
Figura 15 – Modelo circular do substrato de aço carbono AISI 1010 utilizado neste trabalho.	63
Figura 16 – Modelo retangular do substrato de aço carbono AISI 1010 utilizado neste trabalho.	63
Figura 17 – Fluxograma do processo galvânico contendo etapas, insumos e resíduos, e seguido neste trabalho.	64
Figura 18 – Esquema do circuito de eletrodeposição utilizado.	67

Figura 19 – Potes com solução de NaCl para realização de perda de massa.	71
Figura 20 – Modelo de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos experimentos.....	72
Figura 21 – Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.	74
Figura 22 – Determinação do RPL em um gráfico E vs I.....	75
Figura 23 – Representação esquemática dos componentes do MEV.....	78
Figura 24 – Detalhe da linha utilizada como escala para calibração das unidades de medida utilizando o software imageJ.	79
Figura 25 – Detalhe do sistema óptico confocal capturando a imagem em foco, ao mesmo tempo em que elimina reflexos, com a utilização do pinhole. O efeito confocal uniforme aumenta o contraste em todas as direções.....	80
Figura 26 – Princípio de funcionamento do difratômetro de raios X, mais conhecido como configuração de Bragg-Brentano, utilizada neste trabalho.	83
Figura 27 – Diagrama ilustrativo do fenômeno de difração de raios X.	84
Figura 28 – Detalhe da realização do teste de aderência do revestimento de cobre num substrato de aço AISI 1010 a) aplicação da fita adesiva; b) retirada da fita adesiva.	87
Figura 29 – Morfologia de um eletrodepósito uniforme de cobre sem concentração de glicerol (a) aumento de 500×; (b) aumento de 3000×. Grãos apresentaram tamanho médio de 3,0 µm.....	90
Figura 30 – Morfologia de um eletrodepósito uniforme de cobre nas concentrações de glicerol (a) 0,14 mol L ⁻¹ aumento de 500×, (b) 0,14 mol L ⁻¹ aumento de 3000×, (c) 0,28 mol L ⁻¹ aumento de 500×, (d) 0,28 mol L ⁻¹ aumento de 3000×, (e) 0,42 mol L ⁻¹ aumento de 500×, (f) 0,42 mol L ⁻¹ aumento de 3000×, (g) 0,56 mol L ⁻¹ aumento de 500×, (h) 0,56 mol L ⁻¹ aumento de 3000×. Grãos apresentaram tamanho médio de 3,0 µm, diminuindo de tamanho na presença do aditivo.	91
Figura 31 – Difratogramas de Raios X do depósito de cobre obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de glicerol. Os índices de Muller (hkl) encontram-se indicados para os elementos de maior concentração (ferro e cobre), relacionados ao cartão ICDD (antigo JCPDS) 89-2838.	92
Figura 32 – Gráfico de Williamson-Hall usado para analisar a natureza da deformação dos depósitos de cobre na ausência e na presença do glicerol.	97

Figura 33 – Imagens obtidas pelo microscópio confocal, no campo de observação da medição de 256 μm \times 256 μm , da topografia superficial dos eletrodepósitos de cobre obtidos com a densidade de corrente de 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sem a presença do aditivo glicerol	100
Figura 34 – Imagens obtidas pelo microscópio confocal, no campo de observação da medição de 256 μm \times 256 μm , da topografia superficial dos eletrodepósitos de cobre nas concentrações de glicerol (a) 0 mol L^{-1} , (b) 0,14 mol L^{-1} , (c) 0,28 mol L^{-1} , (d) 0,42 mol L^{-1}	100
Figura 35 – Taxa de corrosão do revestimento de cobre imerso em 2 M de NaCl no tempo de 24 h, em função das concentrações de glicerol.	105
Figura 36 – Detalhe do corpo de prova após ter sido retirado da solução de 2 M de NaCl no tempo de 24 h. a) na ausência do glicerol; b) na presença do glicerol.....	106
Figura 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica na solução 2 M de NaCl de depósitos de cobre obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de glicerol.....	107
Figura 38 – Variação da corrente de corrosão dos depósitos de cobre com variação do glicerol, obtido a partir de uma solução de 2 M de NaCl.	108
Figura 39 – Variação da resistência a polarização dos depósitos de cobre com variação do glicerol, obtido a partir de uma solução de 2 M de NaCl.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Mecanismos responsáveis por parada na indústria brasileira.....	27
Tabela 2 – Relação entre processo de obtenção e a faixa de espessura obtida.	31
Tabela 3 – Composição das estratégias de cruzamentos de dados utilizando as palavras chaves com termos em inglês nas plataformas <i>Web of Science</i> e <i>Scopus</i>	59
Tabela 4 – Composição química dos aços de baixo teor de carbono, incluindo o utilizado nesta dissertação (aço AISI 1010).	62
Tabela 5 – Resumo das concentrações e função no banho eletrolítico.....	65
Tabela 6 – Cinco concentrações do glicerol utilizadas nos banhos de eletrodeposição (A, B, C, D, E).....	66
Tabela 7 – Medidas de pH e condutividade dos banhos de eletrodeposição de cobre nas diferentes concentrações de glicerol.	86
Tabela 8 – Tamanho médio dos grãos de cobre e da densidade populacional dos grãos na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.	90
Tabela 9 – Coeficiente de textura do revestimento de cobre, na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol, conforme definido pela Equação 15.....	94
Tabela 10 – Tamanho médio dos cristalitos de cobre e da microdeformação na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.	96
Tabela 11 – Parametros de altura para medição da rugosidade superficial dos filmes de cobre na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.	99
Tabela 12 – Eficiência e consumo de energia do processo de deposição galvanostática do cobre, na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.....	101
Tabela 13 – Potencial de corrosão do processo de deposição galvanostática do cobre, na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.	107

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Formas de deterioração de materiais.	27
Quadro 2 – Finalidades do revestimento metálico.....	31
Quadro 3 – Desastres ambientais com a utilização de cianeto desde 1995.	50
Quadro 4 – Classificação dos aditivos conforme sua função.	54
Quadro 5 – Alguns tipos de aditivos orgânicos e função na eletrodeposição de cobre.	55
Quadro 6 – Funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico: sais, complexantes, tampões, tensoativos e agentes de corrosão anódica em acordo com Mallet (2000).	65
Quadro 7 – Parâmetros de altura para medição da rugosidade superficial de acordo com a ISO 25178-2.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BTA	Benzotriazol
CFC	Estrutura característica Cúbica de Face Centrada
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
DRX	Difratômetro de Raio X
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
EPI	Equipamento de Proteção Individual
ICDD	Centro Internacional para Dados de Difração
Lametcorr	Laboratório de Metais e Corrosão
Lamume	Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
LSCM	Laser Scanning Confocal Microscopy
Máx.	Máximo
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mín.	Mínimo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNB	Produto Nacional Bruto
Protec	Laboratório de Processos & Tecnologia
PVC	Policloreto de Vinila
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i>
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
TEA	Trietanolamina

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Unidade de corrente elétrica	[Ampére]
Ano	Unidade de tempo	
B	Constante de Tafel	
<i>c</i>	Número de cópias de objeto fractal	
C	Elemento químico carbono	
C ₃ H ₈ O ₃	Glicerol ou Propano-1,2,3-triol	
CE	Consumo de energia	
Cl	Elemento químico cloro	
cm ²	Unidade de área	[centímetro quadrado]
CN ⁻	Íon cianeto	
C _R	Taxa de corrosão	[mm·ano ⁻¹]
Cu	Elemento químico cobre	
<i>d</i>	Dimensão fractal	
<i>d_{hkl}</i>	Distância interplanar <i>hkl</i> / Dimensão média dos domínios ordenados (cristalitos)	[nm]
<i>e</i>	Fator de escala fractal	
<i>E</i>	Eficiência de deposição	[%]
<i>E_{corr}</i>	Potencial de corrosão	[mV]
g	Unidade de massa	[grama]
H	Elemento químico hidrogênio	
<i>I</i>	Corrente de eletrodeposição	[mA]
<i>i_{corr}</i>	Densidade de corrente de corrosão	[μA·cm ⁻²]
<i>i_t</i>	Densidade total de corrente	[mA]
L	Unidade de medida de volume	[litro]
M	Concentração molar	[mol·L ⁻¹]
mA	Unidade de corrente elétrica	[miliampere]
mm	Unidade de comprimento	[milímetro]
Mn	Elemento químico manganês	
<i>mol</i>	Unidade de quantidade de substância	[mol ou mole]
<i>m_t</i>	Massa teórica do depósito	[g]

mV	Unidade de potencial elétrico	[milivolt]
N	Elemento químico nitrogênio	
Ni	Elemento químico níquel	
nm	Unidade de comprimento	[nanômetro]
O	Elemento químico oxigênio	
P	Elemento químico fósforo	
Pb	Elemento químico chumbo	
Pt	Elemento químico platina	
R_p	Resistência a polarização	[Ω]
S	Elemento químico enxofre	
S_a	Média aritmética da rugosidade (equivalente a d)	
S_p	A altura máxima do pico	
S_q	Desvio médio quadrático da rugosidade	
S_v	A altura máxima do poço	
Sn	Elemento químico estanho	
SO ₄	Sulfato	
t	Tempo	[s]
T_C	Coeficiente de textura relativo	
Zn	Elemento químico zinco	
β_{hkl}	Largura do pico a meia altura	[%]
μA	Unidade de corrente elétrica	[microampere]
Ω	Unidade de resistência elétrica	[Ohm]
$^{\circ}\text{C}$	Unidade de temperatura	[graus Celsius]
%	Unidade de porcentagem	[porcento]
s	Unidade de tempo	[segundo]

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	$t = \frac{mvk}{Ai}$	Lei de Faraday
Equação 2	$m_t = eA D_{rev}$	Massa teórica do depósito
Equação 3	$I = \rho A$	Corrente de eletrodeposição
Equação 4	$E (\%) = \frac{[1 - (m_t - m_e)]. 100}{m_t}$	Eficiência de deposição
Equação 5	$CE = \frac{V_M \cdot 8 \times 10^5}{10E}$	Consumo de energia
Equação 6	$CR = \frac{K_a \Delta M}{St\rho}$	Taxa de corrosão
Equação 7	$i_t = i_c - i_a$	Densidade total de corrente
Equação 8	$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta t} \right) e = E_{corr}$	Resistência a polarização
Equação 9	$I_{corr} = \frac{B}{RP}$	Densidade de corrente de corrosão
Equação 10	$B = \frac{b_a b_c}{2,303 (b_a + b_c)}$	Constante de Tafel
Equação 11	$S_a = \iint_A z(x, y) dx dy$	Parâmetro altura média S_a
Equação 12	$n\lambda = 2d \sin \theta$	Lei de Bragg
Equação 13	$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$	Equação de Scherrer
Equação 14	$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{d} + 4\varepsilon \sin \theta$	Williamsons-Hall
Equação 15	$T_c(hkl) = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum I_{(hkl)} / \sum I_{0(hkl)}}$	Coeficiente de textura relativo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	26
3.1	CONCEITO DE CORROSÃO	26
3.2	PRINCÍPIOS BÁSICOS DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA	28
3.2.1	Proteção Catódica	28
3.2.2	Proteção Anódica	29
3.2.3	Proteção por Barreira	30
3.3	REVESTIMENTOS METÁLICOS.....	31
3.3.1	Cladização.....	32
3.3.2	Imersão a quente.....	32
3.3.3	Aspersão Térmica.....	33
3.4	ELETRODEPOSIÇÃO.....	34
3.4.1	Variáveis do Processo de Eletrodeposição	38
3.4.1.1	Composição do Banho	38
3.4.1.2	Efeito do pH.....	39
3.4.1.3	Efeito da Temperatura.....	39
3.4.1.4	Efeito da Densidade de Corrente	39
3.4.1.5	Efeito da Utilização de Ânodos.....	40
3.4.1.6	- Efeito da Agitação	41
3.4.2	Etapas do Processo de Eletrodeposição	41
3.4.2.1	Pré-tratamento Mecânico	41
3.4.2.2	Limpeza do Substrato para Revestimento.....	42

3.4.2.3	Equipamentos para Eletrodeposição.....	44
3.4.2.4	O Processo de Eletrodeposição.....	46
3.4.2.5	O Processo de Pós-Tratamento.....	46
3.4.2.6	Eliminação de Resíduos.....	47
3.4.2.7	Controle de Qualidade e Manutenção.....	47
3.5	ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE.....	48
3.5.1	Banhos com Cianetos.....	49
3.5.2	Banhos alcalinos sem cianeto.....	50
3.5.3	Banhos ácidos.....	51
3.5.4	Banhos de Sulfato.....	52
3.5.5	Aditivos.....	53
3.5.5.1	Glicerol.....	56
3.6	PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	61
4.2	PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETROLÍTICOS.....	64
4.3	ANÁLISE DE pH E CONDUTIVIDADE.....	66
4.4	REALIZAÇÃO DA ELETRODEPOSIÇÃO.....	66
4.5	CONDIÇÕES PARA ELETRODEPOSIÇÕES.....	67
4.6	TESTES DE ADERÊNCIA.....	68
4.7	ENSAIO DE EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO.....	69
4.8	ENSAIOS DE PERDA DE MASSA.....	70
4.9	AVALIAÇÃO ATRAVÉS DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	72
4.9.1	MÉTODO DE EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL.....	73
4.9.2	RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR.....	75
4.10	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA.....	76

4.10.1	Cálculo do Tamanho Médio do Grão e Densidade Populacional dos Grãos	78
4.11	MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE DE SUPERFÍCIE	79
4.12	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS.....	82
4.12.1	Cálculo do Tamanho dos Cristalitos e a Micro Deformação	84
4.12.2	Cálculo do Coeficiente de Textura.....	85
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
5.1	CONDUTIVIDADE E pH DOS BANHOS DE DEPOSIÇÃO.....	86
5.2	TESTES DE ADERÊNCIA E ANÁLISES QUALITATIVAS	87
5.3	MORFOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE COBRE ANALISADA ATRAVÉS DE MEV	88
5.4	ANÁLISE DOS DEPÓSITOS DE COBRE ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	92
5.5	MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DOS DEPÓSITOS DE COBRE ATRAVÉS DO LSCM	97
5.6	EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA DO COBRE	101
5.7	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO	103
5.7.1	Ensaio Químico	103
5.7.2	Ensaio Eletroquímico	106
6	CONCLUSÕES	111
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
	REFERÊNCIAS.....	114
	ANEXO A – PATENTE DEPOSITADA.....	130
	ANEXO B – BANHO DE COBRE ÁCIDO COMERCIAL	133

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a sociedade moderna apresenta um expressivo grau de desenvolvimento tecnológico, sendo uma de suas principais características o uso de materiais especificamente desenhados para finalidades bastante específicas. Tais materiais, metálicos e não metálicos, requerem elevada quantidade de energia para serem produzidos, e são utilizados na fabricação dos mais variados tipos de objetos, desde uma simples ferramenta até as sofisticadas máquinas industriais (VAN VLACK, 1994).

Estes materiais, em sua maioria, possuem uma vida útil limitada, e devido ao contato com fatores externos e ambientais, formam um sistema instável. Segundo Callister (2016), esses fatores podem envolver interações mecânicas, reações químicas ou eletroquímicas, que geralmente atacam a superfície do material, deteriorando suas propriedades características.

Com o advento do capitalismo, a concorrência se tornou mais acirrada, resultando numa busca contínua pela otimização dos processos industriais, de modo que, para cada determinada atividade, procura-se empregar a menor quantidade possível de matéria-prima, culminando na redução de custo de produção. Assim, um simples ataque na superfície de determinados objetos poderá gerar danos capazes de comprometer a estrutura funcional, causando falhas possíveis catastróficas e resultando em perdas materiais ou até de vidas humanas (KANANI, 2004).

Na indústria metalmeccânica, são os metais o principal alvo da degradação oriunda da exposição a fatores externos e ambientais. Desse modo, ocorre o surgimento de incrustações, formação de filmes não metálicos ou a dissolução propriamente dita, denominada *corrosão* (GENTIL, 2011). Para controlar a corrosão dos metais no ambiente agressivo, várias estratégias foram desenvolvidas, como proteção catódica, revestimentos protetores, inibidores de corrosão, alteração dos constituintes químicos dos metais e a tecnologia de filme de conversão (CRAIG *et al.*, 2006).

Um dos principais métodos de proteção à corrosão de metais consiste na utilização de revestimentos protetores. Estes se constituem em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência à corrosão do material metálico (dificultando a interação entre o metal e o meio corrosivo). Dentre tais revestimentos, os metálicos são de grande importância industrial (SPERB, 2001).

Os problemas com corrosão são de proporções significativas em termos

econômicos. Foi estimado que aproximadamente 5% das receitas de uma nação são gastas com prevenção, manutenção e substituição de metais por ataque corrosivo (CALLISTER, 2016). Em razão disso, nas indústrias do setor metalmeccânico vem crescendo o interesse no desenvolvimento de novos revestimentos metálicos que apresentem boas propriedades mecânicas e físicas, como alta dureza, resistência ao impacto, ductibilidade e resistência à corrosão (NOCE *et al.*, 2014).

O desenvolvimento de revestimentos metálicos mais resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico tem originado inúmeros estudos na área de eletrodeposição de metais e ligas. A eletrodeposição constitui-se em um dos métodos mais utilizados para a obtenção de revestimentos metálicos, pois permite o controle de parâmetros importantes dos depósitos, como composição química, composição de fases, microestrutura e espessura da camada (SILVA *et al.*, 2006).

Historicamente, os primeiros estudos de eletrodeposição são creditados ao cirurgião e químico escocês William Cruickshank (c. 1740 - c. 1811), que conseguiu depositar prata metálica sobre zinco e cobre metálico sobre prata (CRUICKSHANK, 1801). De modo independente, o farmacêutico e inventor italiano Luigi Valentino Brugnatelli (1761 - 1818) também descobriu a eletrodeposição, entre 1803/1804 (BRUGNATELLI, 1805). Brugnatelli tomou como inspiração os estudos prévios do físico-químico italiano Alessandro Giuseppe Antônio Anastásio Volta (1745 - 1827), inventor da primeira bateria (pilha voltaica) (VOLTA, 1800).

Historicamente, cabe lembrar que o primeiro a efetuar um experimento de iluminação utilizando eletricidade no Brasil foi o médico e escritor baiano Malaquias Álvares dos Santos (1816 - 1856) na noite de 1º de julho de 1855, numa sala nas dependências da Faculdade de Medicina da Bahia (DANTAS, 1856). Embora não existam detalhes, Santos provavelmente alumiu o ambiente por meio de um arco elétrico e, portanto, precisou elaborar uma pilha voltaica, formada por discos de metais diversos intercalados por papelões ou filtros embebidos em salmoura.

Na prática, a eletrodeposição é usada para definir o recobrimento de peças com um metal condutor ou outra substância, sendo resultado de uma emigração de partículas carregadas eletricamente a uma solução aquosa iônica com o auxílio de corrente elétrica, a fim de impedir a deterioração de peças devido à oxidação, corrosão ou ataque de bactérias (EDWARDS, 1983)

O revestimento de cobre depositado é um procedimento amplamente utilizado na proteção contra a corrosão e na elevação da resistência ao desgaste por abrasão

de ligas metálicas nas indústrias automobilística, aeroespacial, têxtil e gráfica (WALSH e LOW, 2016). Segundo Dini e Snyder (2011), o cobre é uma excelente escolha para uma pré-deposição. Ou seja, ele pode ser previamente depositado no substrato e em seguida os demais materiais são depositados sobre ele, muitas vezes utilizados para disfarçar pequenas imperfeições do metal base.

Entretanto, comercialmente, a eletrodeposição de cobre é, em grande parte, baseada em eletrólitos tóxicos de cianeto, que resultam em problemas de preservação do meio ambiente e de segurança do trabalho (PANOSSIAN e VARGAS, 2010). Como as legislações socioambientais a nível mundial estão cada vez mais rigorosas em relação à utilização de compostos tóxicos, as indústrias estão procurando substituí-lo, com intuito de tornar seus processos ecologicamente corretos (CNI, 2012).

Neste cenário, o banho ácido de sulfatos para eletrodeposição de cobre foi desenvolvido como uma alternativa promissora para mitigar o dano ambiental e de segurança das soluções contendo cianetos (MEUDRE *et al.*, 2014). Porém, o seu rendimento ainda não se assemelha ao banho praticado comercialmente.

Atualmente, vem sendo pesquisado como a adição de aditivos, tanto orgânicos como inorgânicos, pode influenciar na aceleração ou inibição do processo de eletrodeposição de cobre ou alterar algumas propriedades e características do depósito como a resistência à corrosão, dureza e resistência ao desgaste, (APERADOR *et al.*, 2013).

Estudos mostraram que o glicerol é útil como aditivo em banhos eletroquímicos para formação de revestimento, considerando os aspectos da sua viscosidade e do seu potencial para formar um complexo metal-glicerol (CARLOS *et al.*, 2001; SHAKER e ABDEL-RAHMAN, 2007). Nos trabalhos realizados por Jesus *et al.* (2019) e Pedroza *et al.* (2012), utilizaram o glicerol em adição ao banho de eletrodepósitos de zinco e zinco-níquel. Quando avaliaram a taxa de corrosão em função do teor de glicerol adicionado ao banho observou-se que este parâmetro diminuiu à medida que a concentração do aditivo aumentou. Adicionalmente, a comercialização do glicerol, que é um produto ambientalmente correto, ajudaria a reduzir o custo de produção do biodiesel, favorecendo a utilização desse combustível renovável (FAN *et al.*, 2010).

Neste trabalho foi examinada a eletrodeposição de cobre em substratos de aço AISI 1010, a partir de uma solução de sulfato ácido, na presença e ausência de glicerol, a fim de conhecer como os ânions de glicerato e sulfato podem modificar a morfologia dos eletrodepósitos de cobre para obtenção de revestimentos mais

homogêneos e compactos, bem aderidos a superfície do substrato para que não haja fissuras e menos rugoso para que não sofra desgastes com facilidade. Adicionalmente, foram verificados se os filmes de cobre são aceitáveis e consistentes para serem usados na proteção contra corrosão do substrato, bem como possuem sua eficiência de eletrodeposição incrementada (alcançar rendimento de aproximadamente 95%) pela presença do aditivo. Ao estudar e compreender a dinâmica de tais processos este trabalho pretende contribuir com mais um passo em direção ao estado da arte e à indústria nacional, visando o desenvolvimento de novos sistemas sustentáveis.

2 OBJETIVOS

Os objetivos, embasados em resultados e contribuições almejadas para o meio acadêmico, científico e industrial desse trabalho são apresentados neste tópico através do objetivo geral, que resume e apresenta a ideia central da dissertação, e dos objetivos específicos que, de forma mais detalhada, expõem o que se deseja ser alcançado por esta pesquisa.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho visa desenvolver um estudo, através de análises e testes realizados em escala de laboratório, para a obtenção da relação ótima da concentração do aditivo glicerol em banhos para eletrodeposição de cobre, que resulte num incremento da resistência à corrosão do substrato de aço AISI 1010, bem como forneça o aumento da eficiência de deposição.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o efeito de diferentes teores de glicerol no processo de eletrodeposição galvanostática do cobre.
- Verificar a influência de cada teor de aditivo glicerol no pH e condutividade do banho de cobre.
- Averiguar se os revestimentos são aderentes ao substrato de aço AISI 1010.
- Determinar a taxa de corrosão dos depósitos de cobre (Cu) através de ensaios de perda de massa, considerando a ausência e presença dos aditivos.
- Avaliar o comportamento do depósito de cobre na ausência e na presença dos aditivos em relação à corrosão através de medidas eletroquímicas envolvendo a obtenção de curvas de resistência a polarização, R_p e densidade de corrente de corrosão, i_{corr} .
- Visualizar, através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o efeito da adição dos aditivos na morfologia do depósito de cobre, sua estrutura e arranjos dos grãos.
- Obter os picos dos planos de difração utilizando Difratomia de Raios X (DRX), bem como calcular o tamanho médio dos cristalitos e o coeficiente de textura relativa (T_c).
- Elaborar e depositar uma patente (Anexo A).

3 REVISÃO DA LITERATURA

As referências teóricas e pesquisas que embasaram este estudo são apresentadas a seguir, através de uma breve revisão da literatura.

3.1 CONCEITO DE CORROSÃO

A interação dos metais com o meio ambiente sofre um processo de degradação que envolve interações físico-químicas (CHIAVERINI, 1995). A deterioração decorrente dos processos entre o material e o meio ambiente reflete em alterações que causam danos muitas vezes irreversíveis ao material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

A maior parte dos materiais interage com os diversos tipos de ambientes existentes com determinado grau de intensidade. É comum essa interação comprometer a utilidade de um material devido à deterioração de suas propriedades físicas, basicamente por meio de influências térmicas e/ou mecânicas. Os materiais cerâmicos apresentam uma boa resistência à corrosão, sendo que a deterioração ocorre normalmente em altas temperaturas e em ambientes extremos. No entanto, não são resistentes a ações de cisalhamento. Já nos metais ocorre uma significativa perda de material, tanto por dissolução como pela formação de filmes não-metálicos, mas são materiais mais dúcteis e resistentes mecanicamente. Os polímeros possuem mecanismos e repostas diferentes das cerâmicas e dos metais, portanto o processo é frequentemente chamado de degradação (CALLISTER, 2016).

Como citado por Gentil (2011), a sociedade moderna vem enfrentando problemas de deterioração de materiais em vários setores de atividades, sendo conhecidos diversos casos na indústria petroquímica, naval, química, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte, em todas as etapas do sistema elétrico, telecomunicações, odontologia, obras de arte, monumentos históricos, etc. No [Quadro 1](#) são apresentadas as formas mais comuns de deterioração.

A natureza da atmosfera a que o material está exposto também contribui diretamente no seu processo de degradação, e o grau desse poder corrosivo está relacionado aos seguintes fatores: temperatura, substâncias poluentes (gases e particulados), tempo de permanência do eletrólito na superfície metálica, intensidade e direção do movimento dos eletrólitos (ventos, se a superfície estiver seca; correntes, se estiver imerso em líquido), variações cíclicas de temperatura, chuvas, insolação, pressão, entre outros agentes que acentuam a corrosão do material (SCHWEITZER

e PHILIP, 2006).

Quadro 1 – Formas de deterioração de materiais.

Material	Tipo	Exemplo
METAIS	Eletroquímicos (corrosão) Química (oxidação)	Nos países industrializados, 5% do Produto Nacional Bruto (PNB) é usado em prevenção, manutenção e substituição
CERÂMICAS	Dissolução química (deterioração) Biodeterioração	Mármore e concreto por ação do ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) refratários em fornos (altas temperaturas e ambientes severos)
POLÍMEROS	Degradação físico-química (radiação) Dissolução por solventes	A perda de elasticidade da borracha devido oxidação por ozônio

Fonte: HIGGINS, 1982.

A corrosão é um processo que deve ser analisado cuidadosamente, inclusive porque está intrinsecamente relacionado com a preservação das reservas minerais, na medida em que a corrosão, sendo um processo espontâneo, está permanentemente consumindo os metais. Desse modo, há a necessidade de uma produção adicional de tais materiais, para a reposição do que foi deteriorado (NUNES, 2007).

Quanto mais avançado tecnologicamente for um país, mais elevado serão os gastos industriais com estudos de corrosão, e, por isso, as medidas para a sua prevenção e combate não podem ser relegadas a plano secundário (GENTIL, 2011). A **Tabela 1** apresenta a frequência dos agentes responsáveis por interrupções na indústria, sendo que a corrosão apresenta a maior porcentagem.

Tabela 1 – Mecanismos responsáveis por parada na indústria brasileira.

Tipo de mecanismo	Frequência na indústria (%)
Corrosão	29
Fadiga	25
Fratura frágil	16
Sobrecarga	11
Corrosão sobre temperatura	7
Corrosão sob tensão, fragilização hidrogênio, corrosão e fadiga	6
Fluência	3
Desgaste, abrasão e erosão	3

Fonte: FERRANTE, 1996.

3.2 PRINCÍPIOS BÁSICOS DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

Os materiais metálicos podem ter resistência própria à corrosão ou tê-la ampliada pela utilização dos métodos ou técnicas de proteção anticorrosiva (FURTADO, 2010). A definição do método mais adequado de combate à corrosão tem como pré-requisito o estudo dos mecanismos responsáveis pelos processos corrosivos, assim como seu controle. Ambos os temas não podem ser tratados isoladamente, pois o próprio mecanismo de corrosão pode sugerir formas de combate (GENTIL, 2011).

Os métodos de proteção contra a corrosão são divididos entre aqueles contra corrosão química e contra corrosão eletroquímica. O primeiro grupo se baseia em impedir ou controlar a interação química entre o metal e o meio corrosivo, através do uso de películas protetoras ou revestimentos refratários e isolantes (GENTIL, 2011).

O segundo grupo, por sua vez, consiste em impedir ou controlar o funcionamento das pilhas ou células de corrosão, podendo agir tanto no metal, como no meio corrosivo, nos potenciais das pilhas e na interface do metal com o eletrólito (DUTRA e NUNES, 2006).

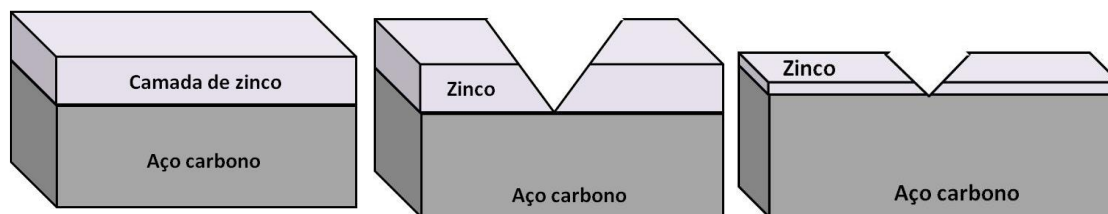
Dentre os métodos de proteção anticorrosiva supracitados, uma das medidas mais praticada e amplamente utilizada consiste na modificação superficial através da aplicação de revestimento protetor, cujo mecanismo de atuação é dividido da seguinte forma: proteção catódica, proteção anódica e proteção por barreira (PRAVEEN e VENKATESHA, 2008).

3.2.1 Proteção Catódica

A proteção catódica é uma técnica usada para proteger tubulações enterradas (gasodutos, oleodutos), plataformas marinhas, navios e embarcações e grande parte de peças que envolvem o transporte de petróleo. Tem como grande virtude um controle seguro da corrosão, não sendo necessário desenterrar a tubulação, por exemplo, para avaliação. A proteção catódica pode se dar por dois sistemas: usando ânodo de sacrifício ou via corrente impressa (PONTE, 2003). No caso de revestimentos, a proteção catódica ocorre quando um metal mais ativo é usado como revestimento de um metal mais nobre. O sistema que a exemplifica bem é o aço galvanizado/zincado. Caso ocorra uma falha nesse material, um par galvânico fica exposto e, como o zinco oxida preferencialmente ao ferro, ele funcionará como ânodo

e o ferro como cátodo, como é mostrado na [Figura 1](#).

Figura 1 – Processo esquemático de proteção catódica de zinco em aço carbono.



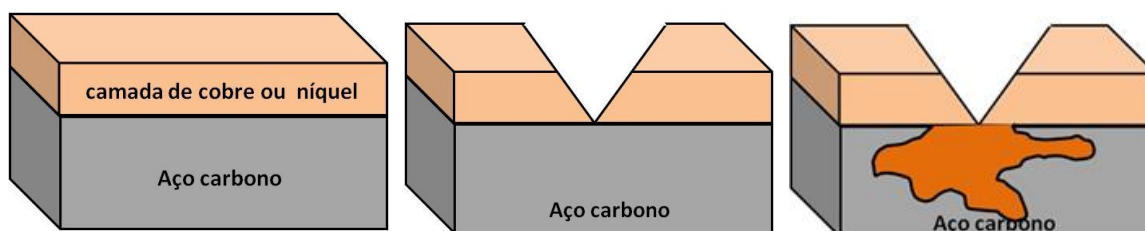
Fonte: CEPEL, 2016.

3.2.2 Proteção Anódica

A proteção anódica consiste na formação de uma película protetora, através da aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente possibilita a passivação do material metálico, porém deve-se ter o controle do potencial, uma vez que um potencial muito alto pode voltar a dissolver o metal. É uma técnica usada em condições extremamente corrosivas. Nela, há uma distribuição uniforme de densidade de corrente, necessitando apenas de um só cátodo auxiliar para proteger grandes extensões. Outra forma de se dar a proteção anódica de um metal é permitindo a passivação de um material ativo, como por exemplo, o alumínio. Uma anodização provoca a formação de uma camada de óxido sobre a superfície metálica, impedindo a continuidade da corrosão (NUNES e LOBO, 2007).

Outra possibilidade é revestir o material com outro metal mais nobre, como por exemplo, a proteção do aço por cromo (mais nobre). Porém, esse tipo de proteção requer um grande cuidado, uma vez que uma falha no revestimento provocará corrosão severa no substrato, como é mostrado na [Figura 2](#). Neste caso, o revestimento de cromo está protegido anodicamente pela formação do óxido.

Figura 2 – Processo esquemático de proteção anódica de cobre ou níquel em aço carbono.



Fonte: CEPEL, 2016.

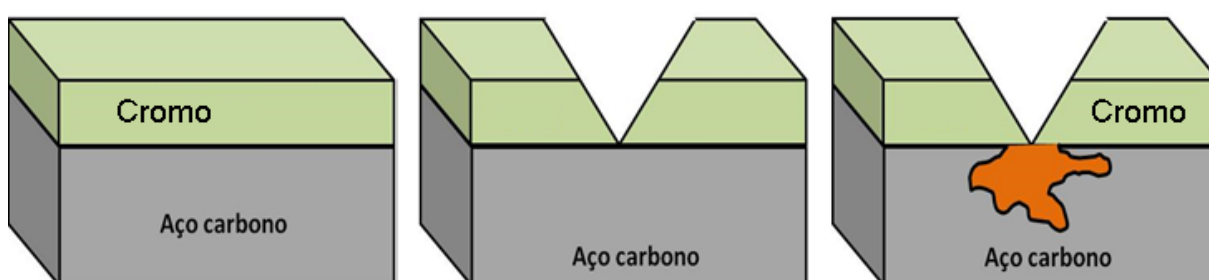
3.2.3 Proteção por Barreira

É o mecanismo mais utilizado para combater a corrosão em materiais metálicos, consistindo na formação de uma camada entre o substrato (metal) e o meio corrosivo, podendo ser um processo natural ou artificial (conforme [Figura 3](#)). Em casos onde acontece uma proteção natural (filme de oxidação), a camada formada geralmente é porosa e permeável, permitindo, assim, a corrosão do material. Os revestimentos usados para reduzir a corrosão podem ser inorgânicos, orgânicos ou metálicos, devendo possuir um grau elevado de adesão à superfície.

Os revestimentos inorgânicos são chamados de revestimentos de conversão, devido à forma como são obtidos. Normalmente são porosos, necessitando um tratamento posterior. Como exemplo desse tipo de revestimento, podemos citar a fosfatização, a anodização e a cromatização (ZARO, 2010).

Os revestimentos orgânicos são largamente utilizados e compreendem as tintas, vernizes e alguns polímeros oxidáveis. Já no revestimento metálico utiliza-se outro metal mais nobre ou mais ativo para revestir o metal base. No caso de se usar um metal mais ativo, este atuará como ânodo de sacrifício corroendo antes que o substrato. Em caso de revestimento com metal mais nobre, a proteção será maior, desde que o revestimento seja uniforme e não contenha ranhuras ou falhas, sob pena do substrato corroer, independente do revestimento (SALACRUCH, 2004).

Figura 3 – Processo esquemático de proteção por barreira de tintas em aço carbono.



Fonte: CEPEL, 2016.

Os revestimentos metálicos, em especial a eletrodeposição, serão aprofundados nos tópicos seguintes, devido a sua grande importância para a fundamentação deste trabalho.

A eficiência destes revestimentos está diretamente associada ao preparo da superfície receptora, razão por que visa se obter uma superfície bem limpa, livre de

ferrugem, graxa, impurezas e umidade. Para realizar esta remoção é comum se utilizar métodos como a decapagem com ácidos ou bases; a ação mecânica com lixas, escovas, jateamentos; e o uso de solventes e banhos desengraxantes (GENTIL, 2011).

3.3 REVESTIMENTOS METÁLICOS

Esse método de proteção constitui-se na aplicação de uma película metálica entre o meio corrosivo e o metal que se deseja proteger. É obtida principalmente pelo mecanismo de barreira, porém há casos em que se apresentam outros mecanismos, como passivação e proteção catódica (DUTRA e NUNES, 2006).

No [Quadro 2](#) estão representadas outras finalidades as quais os revestimentos metálicos também podem exercer, como por exemplo resistências a corrosão, ao atrito, à oxidação etc. (GENTIL, 2011):

Quadro 2 – Finalidades do revestimento metálico.

Decorativa	Ouro, prata, níquel, cromo, etc.
Resistência ao atrito	Índio, etc.
Resistência à oxidação em contatos elétricos	Estanho, prata, ouro, ródio, etc.
Endurecimento superficial	Cromo.
Resistência à corrosão	Cromo, níquel, alumínio, zinco, cádmio, estanho, cobre, etc.

Fonte: GENTIL, 2011.

Cladização, imersão a quente, aspersione térmica e eletrodeposição são os processos mais empregados para obtenção de revestimentos metálicos. De acordo com o processo de obtenção, é possível obter a espessura requerida para os revestimentos, conforme [Tabela 2](#) (MULLER *et al.*, 2002).

Tabela 2 – Relação entre processo de obtenção e a faixa de espessura obtida.

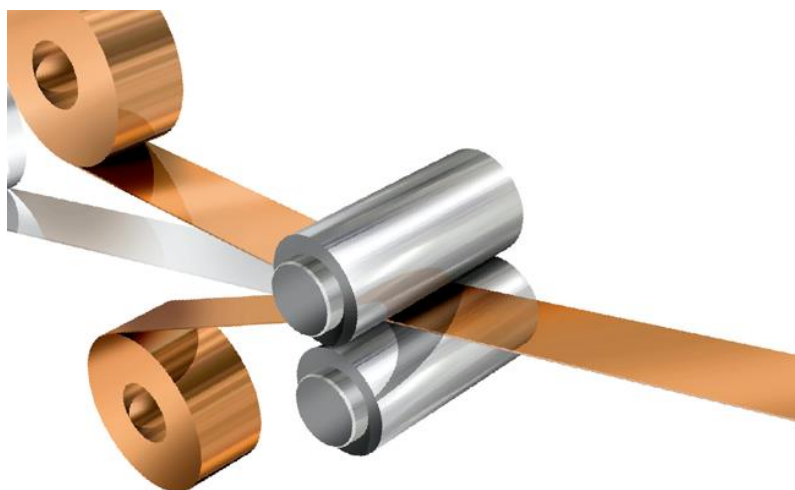
Processo de obtenção	Espessura (μm)
Eletrodeposição	Até 40
Imersão a quente	Até 125
Aspersione térmica	Até 200
Cladização	Até 400

Fonte: MULLER *et al.*, 2002.

3.3.1 Cladização

É um método de revestimento para controle de corrosão muito usado na indústria química. Pode ser feito pela laminação conjunta (conforme [Figura 4](#)), a quente, de chapas do metal-base e do revestimento, pelo processo de explosão ou solda. A complexidade do equipamento é que vai ditar o método mais indicado. No processo de explosão feita sobre duas chapas metálicas superpostas, tem-se a cladização da chapa do metal-base com a chapa de revestimento, em consequência do duplo efeito do aquecimento intenso e da forte prensagem (GENTIL, 2011).

Figura 4 – Cladização por laminação de chapa conjunta.



Fonte: KENT, 2016.

3.3.2 Imersão a quente

Também conhecida como galvanização a quente, é um dos métodos comercialmente mais importantes e antigos para proteger o aço de ambientes corrosivos. É o revestimento que se obtém por imersão do material metálico em um banho de metal fundido (conforme [Figura 5](#)). Exige altas temperaturas, o que pode ocasionar alguns inconvenientes, como, por exemplo, um revestimento de baixa aderência (GENTIL, 2011). Os desenvolvimentos nessa área incluem novos tratamentos de superfície, novos tipos de aço, a incorporação de materiais compósitos para o banho e técnicas de pós-tratamento, como fosfatização, cromatização e camada de polímero (HAMID *et al.*, 2010). Os principais campos de aplicação do revestimento por imersão a quente são as superfícies expostas à atmosfera de média a pouca agressividade (NUNES, 2007).

Figura 5 – Estrutura metálica sendo revestida por imersão a quente em zinco fundido.

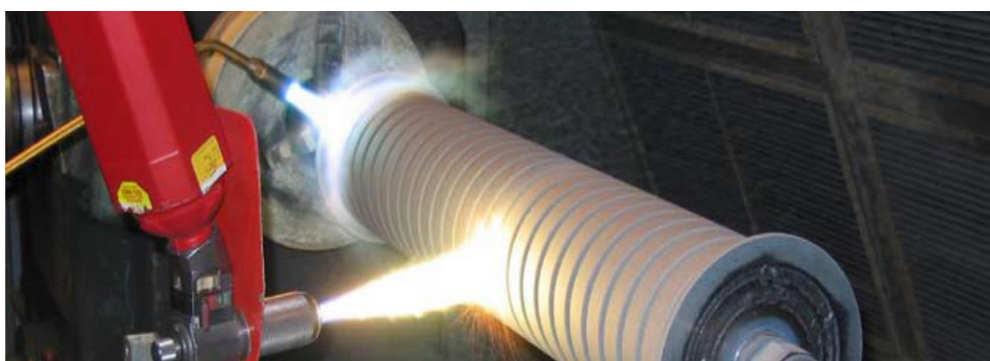


Fonte: MECÂNICA INDUSTRIAL, 2020.

3.3.3 Aspersão Térmica

Aspersão térmica, também conhecida como metalização, é o método que deposita metais com baixo ponto de fusão, tais como o zinco, o chumbo, o estanho e o alumínio, por meio de uma pistola a gás (DUTRA e NUNES, 2006). A pistola de metalização possui uma chama oxi-acetilênica, ou pode ser aquecida por meio de arco elétrico, sendo alimentada com fio ou pó do material a ser depositado (conforme [Figura 6](#)). A liga, ou metal, é aquecida até a sua fusão e projetada para o substrato através do uso de ar comprimido. As partículas metálicas se solidificam ao tocar o substrato (devido a rápida troca de calor), ligando-se em camadas lamelares, formando assim o revestimento (GENTIL, 2011).

Figura 6 – Sistema de aplicação de aspersão térmica por chama oxi-acetilênica.



Fonte: EUTECTIC, 2020.

3.4 ELETRODEPOSIÇÃO

Eletrodeposição é um processo baseado nos princípios das reações eletroquímicas e promovida a partir da troca de elétrons. Tem como objetivo a deposição de uma camada metálica superficial aderente, realizando o mecanismo de barreira sobre um substrato metálico ou não metálico, com a finalidade de obter propriedades diferentes daquelas do material de base (PEREZ, 2004).

Um dos primeiros experimentos com eletrodeposição foi realizado em 1805 pelo farmacêutico e inventor italiano Luigi Valentino Brugnatelli (1761 - 1818). Ele, que era amigo do físico-químico italiano Alessandro Giuseppe Antônio Anastásio Volta (1745 – 1827, inventor da primeira bateria), utilizou uma pilha voltaica e dourou de forma completa duas grandes medalhas de prata, colocando-as em comunicação, por meio de um fio de aço com o polo negativo de uma pilha, imersas numa solução amoniacal saturada com ouro (dissolvido), recém-fabricada (BRUGNATELLI, 1805; VOLTA, 1800).

A primeira patente de eletrodeposição foi concedida aos inventores e empresários ingleses George Richards Elkington (1801 - 1865, [Figura 7](#)) e Henry Elkington (1811 - 1896). Eles já haviam adquirido certas patentes para a aplicação de eletricidade a metais quando, em 1840, John Wright (1808 - 1844), um cirurgião de Birmingham, descobriu as valiosas propriedades de uma solução de cianeto de prata em cianeto de potássio para fins de galvanoplastia. Os Elkingtons adquiriram e patentearam o processo de Wright conforme patente inglesa GB 8,447: *“Improvements in Coating, Covering, or Plating certain Metals”* (ELKINGTON e ELKINGTON, 1840), adquirindo posteriormente os direitos de outros processos e melhorias. Em 1843, a empresa Elkington adquiriu os direitos da primeira invenção do inventor e industrial alemão Ernst Werner von Siemens (1816 - 1892), uma melhoria no processo de revestimento de ouro e prata (CHISHOLM, 1911).

Figura 7 – George Richards Elkington (1801 - 1865), inventor e empreendedor inglês, em obra do pintor irlandês Samuel West (1810 - 1867).



Geo. Richards Elkington

Fonte: WAHOOART, 2020.

Dentre os principais benefícios dos depósitos obtidos por tal processo, pode-se destacar: aumento da resistência à corrosão; aumento da resistência à abrasão; melhora da soldabilidade; melhora da dureza superficial; incremento à resistência à temperatura, diminuição do atrito em processos de conformação etc. (JÚNIOR, 1994).

A espessura da camada e as propriedades que se espera alcançar estão diretamente relacionadas com a corrente aplicada, a temperatura do banho, a presença de aditivos (como abrillantadores), o tempo de deposição, a concentração dos sais e a natureza do metal base (cátodo). Este método permite obter camadas muito finas, o que é vantajoso economicamente, além de produzir um revestimento relativamente livre de poros. Os metais mais utilizados para os revestimentos são o cobre, ouro, prata, estanho, níquel, zinco, cádmio e cromo (GENTIL, 2011).

A obtenção de depósitos eficientes, compactos, aderentes e homogêneos está intimamente relacionada com a qualidade da preparação da superfície do substrato. Assim como em outros processos de revestimento, o desempenho esperado da deposição depende sensivelmente de uma boa limpeza da peça (SANTANA *et al.*,

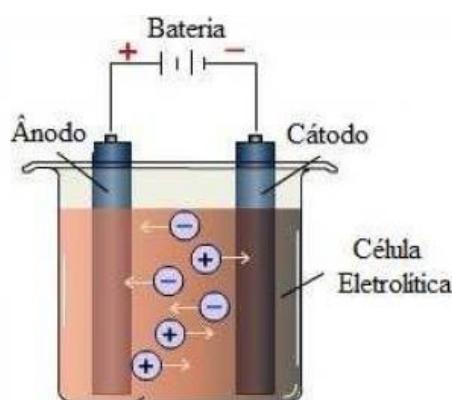
2007). De acordo com Martins (2009), o tratamento preparatório não é algo normatizado e depende de diversas variáveis que devem influenciar no método a ser aplicado, tais como: tipo de metal, condições econômicas, fim a que se destina, além da quantidade e da qualidade das impurezas a serem removidas.

Na eletrodeposição, o processo de revestimento se dá por meio de reações de oxirredução não espontâneas, também conhecidas como eletrólise. O material que será revestido é definido como cátodo (polo negativo) e o metal que revestirá a peça, como o ânodo (polo positivo). Ambos são colocados numa cuba eletrolítica, que contém sais do metal de revestimento no seu eletrólito (GENTIL, 2011).

O eletrólito, comumente denominado banho, na maioria das vezes, é uma solução aquosa concentrada que contém íons do metal de revestimento (Me^{Z+}). A principal reação ocorre no cátodo, onde ocorre a redução do íon metálico, segundo a reação $Me^{Z+} + ze^{-} \rightarrow Me$. A reação de oxidação ocorre no ânodo, cujo mecanismo vai depender da natureza do ânodo, que pode ser solúvel ou insolúvel (PANOSSIAN, 1993).

O substrato que sofrerá a redução do elemento em sua superfície é conectado a uma fonte que emite corrente elétrica, por onde os elétrons gerados são atraídos pelos cátions presente no banho, criando assim uma eletrodeposição galvanostática. O outro eletrodo da região anódica utiliza um material inerte, como grafite ou platina, para não sofrer deterioração por oxidação (JESUS *et al.*, 2019). O esquema básico de uma célula eletrolítica pode ser visualizado na [Figura 8](#).

Figura 8 – Esquema básico de uma célula eletrolítica.



Fonte: MENDES, 2013.

O cátodo poderá ser um metal, um polímero, uma cerâmica ou até mesmo um

compósito. O revestimento poderá ser apenas um metal, uma liga, compostos de metal-polímero ou metal-cerâmico. A fonte que emite corrente elétrica poderá ser de corrente contínua, alternada ou pulsada. O que irá definir a escolha do substrato e do revestimento serão os fatores econômicos, as propriedades desejadas e as restrições técnicas do processo (PLETCHER e WALSH, 1990).

A eletrodeposição tem contribuído ativamente para a evolução do conhecimento científico, apresentando respostas a diversas necessidades tecnológicas da sociedade. Inicialmente, esta técnica foi utilizada para a deposição de camadas espessas de metais, destinadas principalmente à proteção e ao acabamento de materiais. Posteriormente, mostrou-se como uma alternativa muito eficaz também para a preparação controlada de filmes finos e multicamadas (MALFATTI *et al.*, 2007).

O processo de eletrodeposição, dentre tantos outros existentes, ganhou força, principalmente com o desenvolvimento dos geradores de corrente contínua (WOLYNEC, 2013). A técnica de eletrodeposição apresenta baixo custo de equipamentos, pouco uso de energia e permite o trabalho com peças de geometrias complexas, além de não necessitar de altas temperaturas, quando comparada com métodos de deposição química em fase gasosa, o que abrange a utilização de diversos tipos de substratos (ESTEVES, 2009).

A obtenção de depósitos pelo processo de imersão a quente produz camadas mais uniformes, menos porosas e de maior pureza, em relação às vaporizadas (LOWENHEIM, 2014). Em comparação ao processo metalúrgico, os eletrodepósitos apresentam uma dureza mais elevada, menor ductibilidade e densidade, grãos mais refinados, maior resistência elétrica e à corrosão, além de boa aparência (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

Apesar das vantagens citadas, o processo de eletrodeposição também possui suas limitações, das quais podemos destacar (MOONEY, 2003):

- Depósitos com pequena espessura.
- O elemento a ser depositado deverá estar na forma de sal.
- Limitação de metais que podem ser depositados a partir de soluções aquosas.
- Poder de penetração variável dependendo do tipo metal, eletrólito e condições de processo.
- Grandes estruturas de metais estão frequentemente além das capacidades de eletrodeposição.

- Alto custo de tratamento de efluentes, alto impacto social e ambiental, ocasionados, principalmente, por falhas operacionais nos banhos que contêm cianeto.

Os termos galvanoplastia e eletrodeposição, apesar se serem distintos, referem-se ao mesmo processo eletroquímico, cuja função é o revestimento de um substrato de base por um metal, buscando a melhoria nas propriedades mecânicas, proteção contra corrosão ou apenas fornecer um tipo de retoque estético. A análise das características favoráveis e desfavoráveis do referido processo, fazem com que a técnica de eletrodeposição seja destaque na área de tratamento superficial.

3.4.1 Variáveis do Processo de Eletrodeposição

As teorias e métodos utilizados para a obtenção das ligas eletrodepositadas foram desenvolvidos ao longo do tempo através de experimentos realizados em laboratórios, bem como na realização de teste práticos nas empresas de galvanoplastia. Desse modo, foi constatada a influência de cada variável do processo, podendo ser considerada depende ou independe uma das outras, de acordo com cada caso que estava sendo estudado.

Os parâmetros que influenciam na solução eletrolítica possuem fundamental importância para obtenção de depósitos de alta qualidade. Características de uma boa eletrodeposição são: uniformidade, não porosidade, boa aderência ao substrato, alto brilho e baixa granulação (GADAG e SHETTY, 2014). As condições para obtenção de um depósito metálico com tais características variam de um metal para outro.

Os principais fatores que determinam as características físicas do depósito são: composição do banho, potencial hidrogeniônico (pH) da solução, temperatura do sistema, método de agitação, relações geométricas dos eletrodos e a densidade de corrente (PRASAD, 2000).

3.4.1.1 Composição do Banho

As soluções eletrolíticas contêm substâncias que possuem diversas funções num banho para eletrodeposição. Como exemplos, podem ser citados reagentes com ação quelante, surfactantes, estabilizantes e niveladores (MALLET, 2000). O conteúdo da função específica dos componentes de um banho eletrolítico serão abordados com mais detalhes neste trabalho na seção de preparação dos banhos, no Capítulo 4 - Materiais e Métodos.

3.4.1.2 Efeito do pH

O potencial da descarga do hidrogênio e a precipitação das inclusões básicas no resíduo são influenciados principalmente pelo pH do banho eletrolítico. Durante o processo de eletrodeposição em soluções aquosas, pode haver uma descarga conjunta dos íons de hidrogênio com os íons metálicos que são depositados. O hidrogênio liberado pode se revelar prejudicial para a taxa de deposição e da eficiência de corrente catódica, além de poder influenciar nas propriedades e na própria estrutura do revestimento (MARINHO *et al.*, 2002).

3.4.1.3 Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na eletrodeposição pode estar relacionado a alguns fatores eletroquímicos tais como: mudança no potencial de equilíbrio, na polarização da reação e da concentração do metal na camada de difusão. Com o aumento da temperatura, desloca os potenciais de equilíbrio favorecendo os metais usualmente mais nobres. Através de uma maior intensidade na diferença dos potenciais de equilíbrio, resulta numa diminuição da polarização (SANTANA *et al.*, 2010).

Adicionalmente, o acréscimo de temperatura aumenta a concentração dos metais na camada de difusão do catodo, devido à taxa de convecção ser proporcional à temperatura (BRENNER, 1963). Já no trabalho publicado por Walsh e Low (2016), foi observado que na eletrodeposição de estanho ou do cobre os teores dos íons Sn^{+2} ou Cu^{+2} aumentam com a temperatura, independente de saber qual dos dois elementos se comportam como o mais nobre na reação.

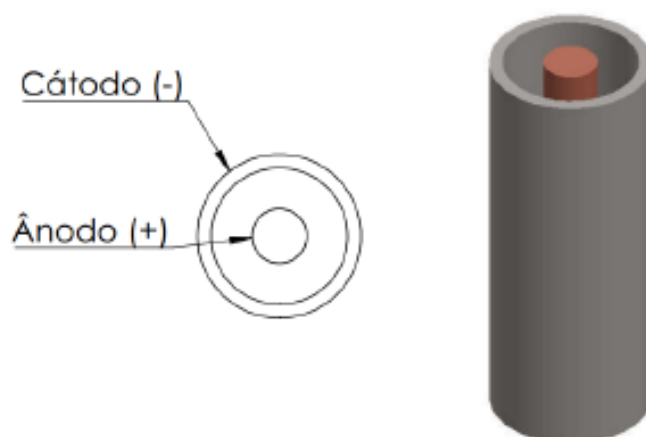
3.4.1.4 Efeito da Densidade de Corrente

O controle da densidade de corrente é um fator importante para eletrodeposição, pois dependendo da faixa de corrente aplicada, favorece ao surgimento de alguns defeitos, como: rugosidade excessiva, manchas escuras e fragilidade.

A geometria da peça também influencia na densidade de corrente, pois quanto maior a complexidade do objeto, mais difícil se torna o controle de tal variável. A forma da peça faz com que algumas regiões tenham valores acima do limite, enquanto outras regiões possuem valores abaixo. Desse modo, para alcançar um revestimento uniforme, deve-se encontrar um valor ideal para a densidade de corrente.

Na prática, existem algumas técnicas para diminuir a influência da geometria da peça, nessa variação da corrente aplicada, como por exemplo, modificar a geometria do ânodo e/ou utilizar ânodos auxiliares. Na [Figura 9](#), tem-se uma peça de formato tubular, sendo possível inserir um ânodo dentro da mesma para que seja possível a eletrodeposição também na parte interior do tubo (PANOSSIAN, 1993).

Figura 9 – Ilustração esquemática de posicionamento do ânodo para eletrodeposição no interior de peças tubulares.



Fonte: OLIVEIRA, 2016.

3.4.1.5 Efeito da Utilização de Ânodos

No processo de eletrodeposição são comumente utilizados dois tipos de ânodo: solúvel e insolúvel. No primeiro tipo, o ânodo possui a mesma espécie química do metal a ser depositado. Neste método o ânodo solúvel tem o papel de repor os íons consumidos continuamente pelo processo de deposição no cátodo.

Já o segundo tipo consiste em um metal que não sofre dissolução durante o processo, ou seja, é um ânodo passivo ou inerte. Para que as concentrações de íons se mantenham constante, faz-se uso de sais complexos que contém a substância a ser depositada sobre a peça metálica. De acordo com Edwards (1983), este processo é comumente utilizado para formação de camada de conversão de materiais nobres.

Apesar de ambos os mecanismos se atentarem a manutenção dos íons consumidos durante a deposição, na prática são necessários ajustes periódicos da concentração de tal elemento no banho. Inicialmente, pela desigualdade da corrente no processo adônico e catódico durante a eletrodeposição, e adicionalmente, devido à perda de eletrólito por "arraste" ao se retirar as peças do banho.

3.4.1.6 - Efeito da Agitação

A agitação no banho eletrolítico pode ser dividida em duas formas: através da movimentação das peças (agitação catódica, tambor rotativo) ou circulação da solução (agitação por insuflamento de ar, agitação por turbilhamento). Uma das principais funções é a total dissolução dos produtos (em banhos alcalinos a soda caustica só dissolve com agitação), promovendo a homogeneização da solução (SILVA *et al.*, 2008).

Na eletrodeposição, o potencial é governado inicialmente pela atividade dos íons metálicos na solução. Após certo intervalo de tempo, o eletrólito próximo ao cátodo vai se esgotando e a atividade dos íons ficará reduzida a uma pequena fração do valor inicial. Depois dessa fase, a velocidade de deposição é comandada pela difusão dos íons, até a superfície do eletrodo (ROSA *et al.*, 2016)

Com a agitação rápida, obtém a mesma concentração no meio da solução eletrolítica e ao redor do eletrodo. Já uma agitação mais controlada favorece o controle do potencial, que conseqüentemente, promove uma deposição mais rápida devido à possibilidade do aumento da densidade de corrente (CASTELLI *et al.*, 2015).

Apesar de auxiliar o processo de eletrodeposição, nem sempre a agitação é bem-vinda, pois em alguns casos ela favorece a formação de depósitos de maior granulação, principalmente devido a presença de resíduos e impurezas contidas no banho. Por isto, a agitação é frequentemente acompanhada pela filtração da solução eletrolítica (MARINHO *et al.*, 2002).

3.4.2 Etapas do Processo de Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição inclui muitas etapas e requer considerável atenção, principalmente nas etapas de pré-tratamento, tratamento e no pós-tratamento. Embora existam vários tipos de técnicas/fórmulas para obtenção de revestimento, serão explanadas informações que visam ilustrar as etapas processuais básicas, ou seja, as práticas mais populares utilizadas na galvanoplastia.

3.4.2.1 Pré-tratamento Mecânico

O preparo mecânico da superfície do substrato são todas as operações que se fazem necessárias para conduzir uma peça fundida, forjada, extrudada, injetada, estampada, usinada etc., às condições ideais em que ela possa receber o revestimento (orgânico, inorgânico ou ambos) com finalidade decorativa, protetora ou

ainda funcional (ETT *et al.*, 2018).

Irregularidades superficiais no substrato tais como: óxidos, porosidade, inclusão de areia de fundição, rugosidade inadequada, produtos de corrosão, soldas, rebarbas, entre outras inconsistências na superfície, deverão ser removidas ou suavizadas para que não ocorram interferências destes nas propriedades do revestimento (SENAI, 2000).

Para o processo de pré-tratamento mecânico poderão ser utilizadas as seguintes técnicas: lixamento, retificação, jateamento abrasivo, hidrojateamento, vibroacabamento, etc., dependendo do tipo de substrato e do nível da inconsistência superficial encontrada.

3.4.2.2 *Limpeza do Substrato para Revestimento*

Uma vez que o material de base tenha sido finalizado adequadamente, ou após o tratamento mecânico, deve-se limpar o substrato com produtos químicos e/ou eletrolíticos para eliminação de contaminantes, tais como: óleos, graxas e materiais estranhos da superfície da peça, que podem impedir o processo de eletrodeposição de fornecer taxas de deposição uniformes e satisfatórias (REIMBERG, 2018).

Alguns materiais respondem a uma limpeza mais básica, enquanto outros exigem várias execuções. Após cada etapa do tratamento, deve-se enxaguar bem o substrato em água para remover adequadamente todos os produtos químicos utilizados na remoção das impurezas. Uma superfície satisfatoriamente limpa para a eletrodeposição pode ser considerada como aquela que permite o escoamento da água numa película contínua, isenta de “quebra-d’água”.

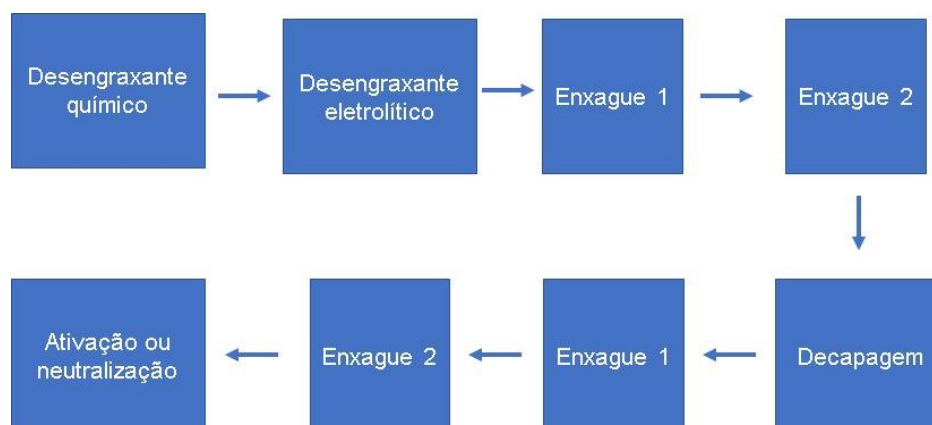
Para efetuar a escolha adequada dos produtos químicos utilizados nas etapas de limpeza, deve-se ser levado em consideração qual o tipo de material do substrato. Os produtos que contêm reagentes químicos alcalinos como: boratos, fosfatos, carbonatos e detergentes sintéticos, funcionam bem com metais como aço, aço inoxidável, ligas de aço, cobre, níquel, titânio e chumbo.

Entretanto, reagentes químicos alcalinos não são recomendados para latão, zinco, alumínio, bronze e estanho, pois pode ocorrer uma reação corrosiva, sendo necessária a utilização de inibidores para contornar tal problema. Já os produtos de limpeza ácidos como ácido clorídrico e ácido sulfúrico, entre outros, são recomendados para metais como magnésio (EUROPEAN COMMISSION, 2006).

As necessidades de cada projeto determinam o quão limpo deve estar o

substrato visando determinar a qualidade do revestimento. Por exemplo, alguns processos de galvanoplastia requerem apenas a remoção de terra e sujeira a granel, enquanto outros requerem a remoção completa de graxa e óleo. Na [Figura 10](#) é apresentado um esquema típico de limpeza para eletrodeposição onde nem todas as etapas poderão ser efetuadas, a depender do projeto.

Figura 10 – Sequência típica de limpeza para eletrodeposição.



Fonte: REIMBERG, 2018.

As etapas de limpeza, de acordo com a [Figura 10](#), podem ser detalhadas do seguinte modo:

- **Desengraxe químico:** consiste na utilização de soluções alcalinas que promovem a remoção de óleos e graxas através do deslocamento na superfície da peça ou emulsificando a sujidade; ou ainda reagindo para formarem compostos solúveis em água. Os tipos mais comuns são: solventes orgânicos, emulsificantes, difásicos e produtos alcalinos.
- **Desengraxe eletrolítico:** consiste na aplicação de corrente elétrica nas peças com a finalidade de ajudar a remoção de sujidades. Podem ser classificados como: desengraxe anódico (a peça é ligada no polo positivo), catódico (peça é ligada no polo negativo) e reversão periódica (inverte o sentido da corrente durante o desengraxe).
- **Decapagem:** sua finalidade é a remoção de produtos de oxidação na superfície. A utilização da decapagem pode também reativar as regiões que sofreram passivação pelo ataque básico da solução de desengraxe (MARTINS, 2009).
- **Enxague:** utilizado para remover os resíduos de soluções entre as etapas de

tratamento. Importante processo para facilitar a aderência nas operações seguintes.

- Ativação ou Neutralização: esta etapa visa o ajuste do pH da superfície ao pH do banho de deposição, favorecendo que a eletrodeposição se inicie mais rapidamente. Mergulha-se o substrato previamente num banho contendo ácido diluído (aproximadamente 2%), como exemplo podendo ser o ácido clorídrico.

Em resumo, a escolha do melhor ciclo de pré-tratamento dependerá de uma análise criteriosa de todos os fatores envolvidos, que deverá resultar no condicionamento da superfície para receber os depósitos eletrolíticos com aderência.

3.4.2.3 Equipamentos para Eletrodeposição

Uma vez atingido o nível adequado de limpeza, a peça segue para estação de tratamento superficial onde é realizado o processo de eletrodeposição. Neste trabalho foi utilizada uma célula eletrolítica de tamanho reduzido como estação de trabalho, a qual se encontra mais detalhada no Capítulo 4 - Materiais e Métodos. Entretanto, quando o processo de eletrodeposição é realizado em escala industrial, são necessários alguns cuidados que estão descritos abaixo.

Primeiramente, deve-se analisar o nível de automatização a qual será projetada a operação de eletrodeposição. Tendo em mãos essa característica, o processo pode ser classificado como: manual, semiautomático ou automático.

- Linha de produção manual: modelo mais convencional, possui um custo menor em relação aos outros tipos de linhas. Porém, depende quase 100% da mão de obra direta, sendo necessário um controle mais rígido do processo e treinamento frequente dos colaboradores (REIMBERG, 2018).
- Linha de produção semiautomática: utilizadas normalmente onde são produzidas pouca variedade de peças, visando trabalhar com peças de grande porte, como por exemplo, um para-choque automotivo. Neste sistema o transporte é realizado por talhas ou carros operados manualmente, possuindo quase que o mesmo custo de instalação de um sistema automático (DAIBASE, 2020).
- Linha de produção automática: Possuem um sistema automatizado operado por microprocessadores. Apesar de ser altamente produtivo, tem elevado custo de instalação e manutenção, com pouca versatilidade no processo (DAIBASE, 2020).

Uma vez optado entre a linha de produção manual ou semiautomática, os colaboradores que participam do processo devem utilizar equipamentos de proteção

individuais (EPI) tais como: luvas, aventais, óculos, botas, máscara, etc.; além disso, é necessária a montagem de chuveiros e lava olhos para emergências.

Independentemente de qual tipo de linha de produção foi feito o projeto, alguns equipamentos são fundamentais para o processo de eletrodeposição, pois cada um deles possui uma função exclusiva dentro da operação. A explicação de cada equipamento segue listada abaixo:

- Sistema de filtração: responsável pela retirada de contaminantes do banho de deposição. Formado por bombas e filtros, interligados por tubulações em policloreto de vinila (PVC), opera com média vazão e baixa pressão, normalmente realizando a circulação do banho na ordem de 2-3 trocas/hora (BOMAX, 2020).
- Retificador de corrente: possui a função de receber energia em corrente alternada da rede de distribuição, transformando-a em energia de corrente contínua, fornecendo ao processo de eletrodeposição alimentação constante, sem falhas ou interrupções (TECWEY, 2020).
- Gancheiras: acessório utilizado para fixação de peças e objetos que possuem tamanho reduzido, como: bijuterias, chaves e componentes elétricos de pequeno porte (STOCK, 2020).
- Sistema de aquecimento e refrigeração: encarregado de controlar a temperatura do banho. Normalmente são utilizadas resistências elétricas para promover o aquecimento da solução química, bem como serpentinas de teflon colocadas dentro do banho (contendo água gelada nelas circulando), refrigeram o processo de eletrodeposição (COREL, 2020).
- Sistema de agitação mecânica: existem várias formas de realizar este processo, entretanto a mais comum é através da utilização de uma haste metálica ou de tambor rotativo. A haste é fabricada em aço inox 304 ou 316, podendo ser revestidas de polipropileno, de acordo com a temperatura e corrosividade do banho tendo sua velocidade regulada por motoredutores ou inversores de frequência. Já o tambor rotativo pode ser construído em polipropileno ou aço carbono revestido com PVC, sendo um equipamento mais indicado para peças pequenas de difícil fixação como parafusos e porcas (BOMAX, 2020).
- Cesto de ânodos: quando se utiliza apenas um ânodo para distribuição da eletricidade no banho de eletrodeposição, as cargas elétricas tendem a ficar concentradas na parte superior do ânodo. Para que tal problema não ocorra, deve-

se usar um recipiente onde são colocados vários ânodos de tamanho reduzido, apresentando assim uma maior área anódica, bem como uma distribuição homogênea da corrente elétrica (REALUM, 2020).

- Tanques de armazenamento: usados para condicionar o banho de eletrodeposição, devem possuir boas propriedades mecânicas, serem inertes a maioria dos produtos químicos e terem elevada capacidade de isolamento térmico. Normalmente, são fabricados com materiais termoplásticos como o polipropileno, podendo ser encontrados também em aço carbono 1020 com revestimento isolante (IMAKE, 2020).
- Sistema de exaustão: utilizado para conter a emissão de poluentes no ar e manter saudável o ambiente de trabalho. O sistema é composto por captadores, dutos, exaustores e lavador de gás, que realizam a coleta dos gases nos tanques de armazenamentos, em seguida fazem todo tratamento necessário para finalmente serem emitidos na atmosfera (DAIBASE, 2020).

3.4.2.4 O Processo de Eletrodeposição

Montada toda estrutura física, deve-se configurar na estação de trabalho as principais variáveis do processo de eletrodeposição (listada no tópico 3.7.1 deste trabalho), de acordo com o tipo de material que se planeja eletrodepositar. Nesta etapa é realizada a mistura dos reagentes químicos no tanque de armazenamento e logo após é checado se o pH da solução está conforme o desejado. Em seguida, é ligado o sistema de aquecimento/refrigeração para manter a temperatura do banho controlada, a fim de não prejudicar a condutividade elétrica da solução. Posteriormente, é inserido o cesto contendo os ânodos na solução, bem como é ligado o retificador para empregar densidade de corrente e ligado o sistema de agitação do banho.

Outra variável que também deve ser controlada neste estágio é o tempo de eletrodeposição, pois de acordo com a Lei de Faraday (FARADAY, 1834) quanto mais tempo de exposição de um produto sob corrente, mais espessa deverá ser a camada de revestimento. Concomitantemente, quanto maior o tempo sob processo, mais íons serão utilizados, diminuindo assim a vida útil da solução de deposição.

3.4.2.5 O Processo de Pós-Tratamento

Uma vez obtida a deposição desejada, a limpeza de pós-tratamento é frequentemente necessária para inibir o surgimento de manchas ao revestimento.

Existe uma variedade de produtos de limpeza disponíveis no mercado; pode-se inclusive ser aplicado um polimento eletrolítico, porém o procedimento mais recomendado é a lavagem da peça revestida com água comum.

3.4.2.6 *Eliminação de Resíduos*

Nas indústrias que operam com banhos de galvanoplastia são encontrados diversos produtos químicos na forma de sais (como os cianetos), de líquidos, de soluções ou até mesmo névoas ou vapores (INEA, 2014). O exercício do desenvolvimento sustentável exige que as empresas avaliem os seus conceitos, adequando seus processos produtivos com o intuito de reduzir os impactos ambientais e sociais.

As melhorias de práticas operacionais nas indústrias de galvanoplastia visam a redução do consumo de água através do aumento da eficiência nas lavagens, a reciclagem de insumos, a redução de uso de matérias-primas tóxicas e redução do gasto energético através do aprimoramento do processo (PACHECO, 2002). Entretanto, as ações ambientalmente corretas impactam diretamente na produtividade do processo e podem aumentar os custos operacionais (HEINZ, 2011).

Dentro do contexto atual, seguindo as normatizações mais rigorosas da legislação de segurança e saúde do trabalho, bem como as leis ambientais, obrigam as empresas do ramo a investirem no aprimoramento de seus processos produtivos (SESI, 2007). Caso as empresas não sigam as normas estabelecidas, pode resultar na aplicação de multas ou até mesmo interdição das atividades.

3.4.2.7 *Controle de Qualidade e Manutenção*

Após determinado número de ciclos de eletrodeposição, a solução vai perdendo seu rendimento, com isso a qualidade do revestimento (especificamente o nivelamento, brilho e aderência) tende a diminuir. Esta desconformidade pode ocorrer devido ao acréscimo de impurezas como partículas metálicas no banho, bem como a variação nas concentrações dos reagentes responsáveis pela reação eletrolítica que liberam os íons na solução.

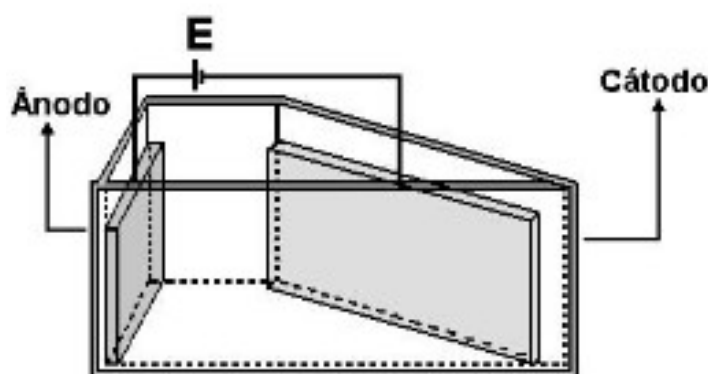
Para manter a regularidade na qualidade das eletrodeposições são necessárias algumas intervenções para que o processo continue funcionando perfeitamente. Tal controle do processo, segundo Cardozo (2018), pode ser dividido em:

- Controle químico: engloba a análise química para determinação da concentração

dos sais. Nesta etapa são realizados testes volumétricos e gravimétricos para verificar a concentração de cada componente do eletrólito utilizado. Feito isto, os resultados das análises são confrontados com o padrão para serem efetuadas correções como, adições de reagentes químicos no banho e substituição dos ânodos solúveis.

- Controle em Célula de Hull: proposta originalmente pelo inventor americano Richard Ostrander Hull (1905 – 1957) em 1935, consiste num ensaio prático que corresponde a uma unidade em escala reduzida do sistema de eletrodeposição industrial, projetada para produzir depósitos que registram as características mais relevantes utilizando densidades de corrente da escala compatíveis com as utilizadas na operação. A principal finalidade do uso de tais células é verificar contaminações, brilho, níveis de aditivos e se houve erro no pré-tratamento, conforme [Figura 11](#).

Figura 11 – Esquematização geométrica da célula de Hull, conforme patente *US 2,149,344* (HULL, 1935).



Fonte: SCHMITZ *et al.*, 2012.

- Controle estatístico do processo: organização racional dos resultados obtidos durante qualquer processo por meio da utilização de análises estatísticas. Possui foco na “Qualidade Assegurada” visando obter maior confiabilidade, aumento da produtividade, redução de custos e maior credibilidade do mercado.

3.5 ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE

O cobre é um material muito útil por apresentar excelentes propriedades de condutividade elétrica e térmica, além de ser dúctil, maleável e usinável. Os artesãos

que construíram a grande pirâmide para o faraó egípcio Quéops usavam tubos de cobre para transportar água para o banho real. Um remanescente deste tubo foi descoberto há alguns anos, ainda em condições de uso - um testemunho da durabilidade do cobre e da resistência à corrosão (SCHWEITZER, 2003).

A eletrodeposição de cobre é usada, principalmente, na deposição em materiais plásticos, em placas de circuito impresso, no processo de fundição de zinco, em para-choques automotivos, rolos de rotogravura, em fios de aço utilizados na condução elétrica e nos processos de eletroformação e eletrorefinamento (SCHLESINGER e PAUNOVIC, 2010).

Dentro da gama de revestimentos metálicos, o cobre é constituído em um dos mais amplamente aplicados no revestimento de aço, devido à sua excelente proteção contra a corrosão. Ele é usado como a primeira camada para aplicações decorativas, bem como para aplicações de condução elétrica (APERADOR *et al.*, 2013).

Os depósitos de cobre podem ser realizados por vários métodos como deposição física de vapor - *Physical Vapour Deposition* (PVD), deposição química de vapor - *Chemical Vapour Deposition* (CVD), eletrodeposição e deposição não eletrolíticas. De todos estes métodos, a eletrodeposição, em especial, tem sido amplamente estudada e utilizada, por permitir fácil controle das propriedades de filmes finos a partir da mudança de alguns fatores, como diferentes tipos de eletrólito, adição de aditivos e alteração de corrente/potencial aplicado (KIM *et al.*, 2014).

O cobre e suas ligas podem ser eletrodepositados a partir de vários tipos de soluções eletrolíticas, incluindo fluoborato (PARTHASARADHY, 1989), pirofosfato (CORREIA *et al.*, 2007), sulfato ácido (CROUSIER e BIMAGHRA, 1989), ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA) (KRISHNAN *et al.*, 1995), citrato (LIZAMA-TZEC *et al.*, 2011), amônia (OISHI *et al.*, 2013), ácido perclórico (KRZEWSK, 1997) e ácido metanossulfônico (PEWNIM e ROY, 2013). Comercialmente, pode-se destacar os sistemas de íons complexos (cianeto alcalino e pirofosfato) (CASELLA e GATTA, 2000) e os sistemas de íons simples (sulfato ácido e fluoborato, conforme DINI e SNYDER, 2011). Outros tipos de sistemas se mostraram instáveis ou possuem limitações, como ataque de corrosão, contaminação por impurezas orgânicas e produção de cobre catalítico (ALMEIDA *et al.*, 2002).

3.5.1 Banhos com Cianetos

A excelente capacidade dos cianetos em solubilizar metais priorizou, por muitos

anos, a utilização de banhos na indústria de galvanoplastia (desde sua primeira patente), bem como na exploração de minerais preciosos. Devido a essa característica, o íon cianeto (CN⁻) produz filmes de alta qualidade, mas em contrapartida, sua alta toxicidade gera consideráveis custos com o tratamento de efluentes, assim como de segurança dos trabalhadores das galvânicas (DASH *et al.*, 2009).

Como este reagente tem alta taxa de penetração, em contato com seres vivos pode causar a morte em poucos minutos, seja por inalação (300 ppm em aproximadamente 5 min), ingestão (50 mg HCN e 200 mg KCN) ou cutânea (100 mg.kg⁻¹) (COVISA, 2017). Uma vez dentro do organismo, o cianeto é rapidamente distribuído, afetando processos vitais, ao bloquear o transporte de oxigênio no metabolismo celular. Abaixo, no [Quadro 3](#), segue os principais casos de contaminação no mundo com cianeto, relatados desde 1995, de acordo com Simas (2007).

Quadro 3 – Desastres ambientais com a utilização de cianeto desde 1995.

Local	Ano	Impacto
Gana	2001	Rompimento da bacia da contenção da <i>South African Goldfields</i> , causando a destruição do ecossistema.
Romênia	2000	Vazamento de 100 m ³ de uma mineração de ouro no Rio Tisza
Gana	1997	Contaminação do Rio Agnonaben, através de vazamento de mina de ouro
Guiana	1995	Despejo de 2,9 milhões de toneladas no Rio Omai devido ao rompimento de uma bacia de contenção da empresa Omai Gold

Fonte: Adaptado de SIMAS, 2007.

Nos últimos anos, intensos esforços têm sido despendidos para substituir o cianeto por outros complexantes ecologicamente corretos e sustentáveis. No entanto, obter revestimentos com alta qualidade e eficiência sem a utilização do complexante cianídrico tem sido um grande desafio para o estado da arte da indústria de galvanoplastia.

3.5.2 Banhos alcalinos sem cianeto

O custo de uso e descarte de cianetos e as preocupações ambientais associadas levaram a esforços para substituir os cianetos. Além da óbvia vantagem do tratamento simplificado de águas residuais, essas novas soluções possuem velocidade de galvanização mais rápida e menor geração de volume de lodo por causa das concentrações de metal mais baixas. Como desvantagens tais banhos

apresentam custos operacionais mais elevados, são mais complexos por depender de mais reagentes em sua composição, além de necessitar de agitação e aquecimento (DINI e SNYDER, 2011).

Um dos principais banhos alcalinos sem cianeto utilizados nas indústrias é à base de Pirofostato (P_2O_7)⁻⁴. Assim como nas deposições contendo cianeto, tal processo requer excelente limpeza antes do revestimento, pois são mais sensíveis a impurezas possuindo uma reação química mais difícil de controlar. Entretanto, foi relatado por Weisenberger e Durkin (1994), que a adesão pode ser tão boa quanto à obtida com o cianeto, alcançando excelentes resultados para a galvanoplastia em alumínio.

Geralmente são empregados na produção de máscaras para pintura em spray, antenas helicoidais e trocadores de calor (ARSLAN *et al.*, 2014). Além disso, soluções de Pirofosfato também são usadas para revestimento de orifícios em placas de circuito impresso, embora na maioria dos casos, esta aplicação seja substituída por formulações de sulfato de cobre ácido (WATKOWSKI, 2008).

3.5.3 Banhos ácidos

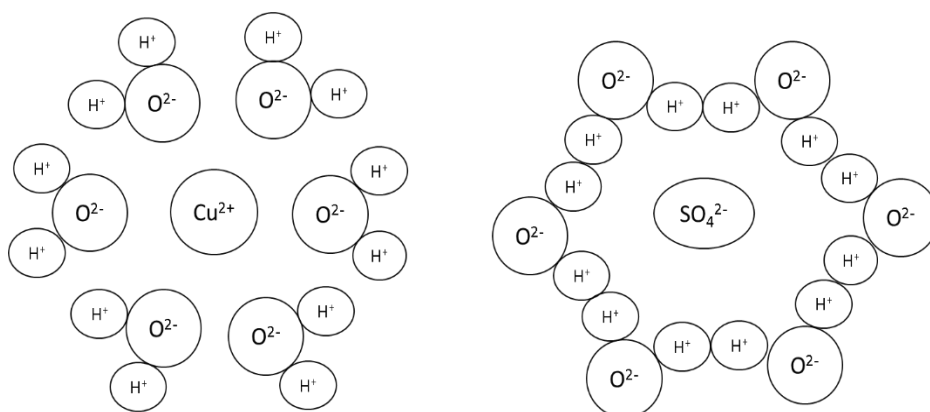
Os banhos ácidos para eletrodeposição de cobre são amplamente utilizados devido ao baixo custo dos produtos químicos utilizados na sua formulação, bem como possuem baixo consumo de energia e são processos simples e fáceis de controlar. Apesar de ao longo dos anos algumas soluções terem sido desenvolvidas como, por exemplo, sulfato-oxalato e cloreto, apenas as soluções de sulfato e fluoborato são utilizadas comercialmente (LOWENHEIM, 2014).

Os banhos de fluoboratos são usados para fins técnicos, enquanto os de banhos sulfato possui uma gama maior de utilização. Além disso, o fluoborato de cobre é mais solúvel do que o sulfato de cobre, onde a concentração de íons metálicos na solução de fluoborato pode ser mais que o dobro do que na solução de sulfato. Desse modo, são banhos que podem ser empregados onde é necessária uma alta velocidade de eletrodeposição, devido à facilidade de aplicação de altas densidades de corrente, porém são depósitos mais escuros e com padrão de acabamento inferior ao banho de sulfato (SPIER, 2018).

3.5.4 Banhos de Sulfato

Os eletrólitos aquosos, utilizados na eletrodeposição de revestimentos metálicos, são principalmente sais metálicos que, em solução, se dissociam para formar ânions e cátions eletricamente carregados. Na solução de sulfato de cobre (CuSO_4), o sistema de íons é cercado por uma bainha externa de moléculas de água, mantida por forças eletrostáticas nos próprios íons. A orientação dessas moléculas de água difere de acordo com o fato de envolverem um íon carregado positivamente ou negativamente. A razão para isso reside na natureza dipolar das moléculas de água, conforme mostrado na [Figura 12](#) (KANANI, 2004).

Figura 12 – Formação de invólucro de hidratação em torno de um íon carregado positivamente e negativamente, como ilustrado por cobre (cátion) e sulfato (ânion).



Fonte: KANANI, 2004.

Uma solução para eletrodeposição utilizando apenas o sal sulfato de cobre, apesar da ocorrência do processo eletrolítico, não é suficiente para efetuar uma boa eletrodeposição, resultando em depósitos de cobre grosseiros e quebradiços. Entretanto, quando adicionado o ácido sulfúrico (H_2SO_4) na solução, é formado um depósito compacto, de grão fino e dúctil. Além disso, a adição do ácido promove o aumento da condutividade eletrolítica e minimiza as alterações do pH, permitindo que o processo possa ser realizado a uma tensão mais baixa, refletindo uma queda ôhmica menor na solução (LOWENHEIM, 2014).

A galvanoplastia de cobre com ácido sulfúrico é amplamente utilizada na indústria por ser rápida, barata, fácil de manter e controlar, menos tóxica (livre de cianetos) e produz depósitos de boa uniformidade, resistência mecânica e ductilidade (MORAES *et al.*, 2009). Adicionalmente, possuem melhor poder de penetração na escala micro, o que os tornam mais efetivos no selamento de poros no processo de

fundição injetada. Entretanto, na escala macro são considerados inferiores e, conseqüentemente, produzem uma pior distribuição de metal (JOSEPH, 1999).

Como exemplo de aplicações da eletrodeposição de cobre utilizando banho ácido de sulfatos, temos:

- Os artigos de cobre eletroformados: instrumentos musicais, trocadores de calor e refletores (BARAUSKAS, 2012).
- Tecnologia de interconexão: revestimento de placas de circuito impressos e de semicondutores (WATKOWSKI, 2008).
- Processos de impressão: eletrotipagem, rotogravura e litografia (BIDMEAD, 1981).
- Fundição sob pressão: revestimento do molde permanente com 15 µm de cobre eletrodepositado para fechamento de cavidades, poros ou fendas nas superfícies de aço, melhorando a resistência à corrosão e formação de bolhas (GROOVER, 2010).
- Revestimento decorativo: rodas automotivas em alumínio e peças de plástico brilhantes e dúcteis com capacidade de expandir e contrair com a expansão térmica (MITTAL e SUSKO, 1989).
- Reconstrução de peças: desgastadas por erosão e corrosão, bem como usinagem em excesso (HOLMBERG e MATTHEWS, 2009).
- Manufatura do pó de cobre: fabricação de compactos sinterizados e pigmentos (DINI, 1992).

3.5.5 Aditivos

Os aditivos influenciam nas propriedades dos depósitos mais do que qualquer outra variável do processo de revestimento. Quando usados em concentrações limitadas e controladas, os aditivos refinam a estrutura do grão, fornecem as propriedades desejadas de tração e ductilidade, conferem características de nivelamento à solução de revestimento e atuam como abrilhantadores (AMBLARD *et al.*, 1978).

No entanto, é necessário ter cuidados, pois produtos da decomposição a partir de uma concentração aditiva excessiva podem causar depósitos de cobre quebradiços. Assim, para depósitos de ótima qualidade, não deve ser adicionado mais aditivo a uma solução do que o necessário. Os aditivos são divididos em:

- Orgânico: tem função de modificar a morfologia do depósito, influenciando no tamanho dos grãos depositados (PEDROZA, 2013).
- Inorgânico: possui como característica aumentar a condutividade do banho, dar brilho ao substrato, além de controlar o pH.

Os aditivos, sejam orgânicos ou inorgânicos, podem ser adicionados para fins específicos, como, por exemplo, aumentar a estabilidade do banho ou melhorar a nivelamento dos depósitos. Além disso, podem aprimorar as propriedades químicas e físicas do metal revestido (resistência à corrosão, brilho ou reflexividade, dureza, resistência mecânica, ductilidade, estresse interno, resistência ao desgaste ou soldabilidade) (SCHLESINGER e PAUNOVI, 2010).

O desenvolvimento de aditivos tem ocorrido praticamente de forma empírica, e os detalhes do seu modo de operação são raramente conhecidos. Os aditivos são classificados, em regra, da seguinte forma, conforme apresentado no [Quadro 4](#):

Quadro 4 – Classificação dos aditivos conforme sua função.

Aditivos	Funções
Abrilhantadores	Substâncias obtidas através do refino dos grãos, que melhoram o brilho e a reflexão da luz nos depósitos.
Niveladores	Processo que previne a transferência de elétrons, uniformizando o revestimento do substrato onde a deposição ocorre disformemente.
Modificadores de estrutura ou aliviadores de tensão	São substâncias que aliviam as tensões do depósito através da modificação de sua estrutura, sendo a sacarina uma delas. As referidas tensões estão presentes em todas as eletrodeposições e podem levar à ruptura do revestimento.
Agentes tensoativos	São agentes responsáveis por liberarem o gás de hidrogênio que pode se acumular na superfície do substrato, tornando-o poroso e frágil, para facilitar a melhor adesão do depósito.

Fonte: PANOSSIAN, 1996.

Ao trabalhar com esses aditivos, deve-se reconhecer que, em geral, são eficazes em apenas um intervalo de concentração definido, de modo que, se suas concentrações estiverem fora desse intervalo, muitos tipos de problemas podem surgir no processo de deposição, interferindo nas propriedades material (KANANI, 2004). Desse modo, a utilização de aditivos orgânicos em banhos de eletrodeposição de cobre vem sendo estudada com intuito de combinar ganhos de produtividade e eficiência no uso dos recursos (PASQUALE *et al.*, 2008).

As investigações de vários compostos mostraram que a ação inibidora da corrosão está relacionada a fatores tais como: (i) a estrutura das moléculas; (ii) o tipo

de adsorção; (iii) a distribuição da carga na molécula e (iv) o tipo de interação entre moléculas orgânicas e a superfície metálica (MAKSOUND *et al.*, 2008). O **Quadro 5** apresenta vários aditivos orgânicos utilizados nos processos de eletrodeposição de cobre, e suas respectivas funções, segundo relatos na literatura:

No trabalho desenvolvido por Khaled (2011) os testes eletroquímicos realizados no metal de cobre imerso em solução de 3,5% cloreto de sódio (NaCl), constataram que aditivos orgânicos como o benzotriazol, induziram a formação de óxidos de cobre semicondutores e isso foi possivelmente responsável pela melhoria da resistência à corrosão. A presença de óxido de cobre (I) ou óxido cuproso (Cu₂O) na superfície do metal atuaram como camada passiva e facilitando a adsorção, através da formação de ligações de hidrogênio com os átomos de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) presentes nos aditivos orgânicos. A camada adsorvida na superfície do metal atuou como uma barreira adicional ao ataque corrosivo e, como resultado, melhorando o desempenho da camada passiva.

Quadro 5 – Alguns tipos de aditivos orgânicos e função na eletrodeposição de cobre.

Aditivos	Função	Referência	Fórmula Química
Benzotriazol	Refinar e compactar os grãos do revestimento, além de aumentar o seu brilho.	Tantavichet e Pritzker (2006)	C ₆ H ₅ N ₃
Piridina	Complexante dos íons Cu ⁺ e diminuir a taxa de corrosão do depósito.	Drissi-Daoudi <i>et al.</i> (2003)	C ₅ H ₅ N
Gelatina	Melhorar a homogeneidade, maciez e tamanho de grão	Safizadeh <i>et al.</i> (2010)	Constituída por C, N, H e O
Glicina	Aumentar o potencial de eletrodeposição e nucleação.	Ballesteros <i>et al.</i> (2010)	C ₂ H ₅ NO ₂
Ferasina (Hidroxietilado 2-butino-1,4-diol)	Efeito nivelador no cobre eletrodepositado, tornando os grãos mais finos e homogêneos.	Varvara <i>et al.</i> (2004)	C ₈ H ₁₄ O ₄
Surfactante catiônico perfluorado DuPont™ ForaFac® 1098	Alterar o potencial de nucleação do cobre para cargas mais negativas	Low e Walsh (2008)	Não informado (www.dupont.com)
Niacina ou nitrobenzeno	Abrilhantador, produzindo superfícies altamente uniformes e lisas de depósitos de cobre.	Portela <i>et al.</i> (2001)	C ₆ H ₅ NO ₂
Ácido picolínico	Depósitos de cobre de grão fino, altamente aderentes e brilhantes.	Portela <i>et al.</i> (2006)	C ₆ H ₅ NO ₂

Aditivos	Função	Referência	Fórmula Química
Gluconato ou ácido glucónico	Reduzir a evolução do hidrogênio	Survila e Kanapeckaite (2012)	$C_6H_{12}O_7$
Poli(etileno)glicol (PEG)	Revestimento compacto, homogêneo com rugosidade reduzida.	Bonou <i>et al.</i> (2002)	$C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$
Tioureia	Promove depósito suave e brilhante, com núcleos homogêneos de grande densidade.	Quinet <i>et al.</i> (2009)	CH_4N_2S
Álcool etoxiacético e cloreto de trietil-benzil-amônio (IT-85)	Inibidor de eletrocristalização de cobre, levando a depósitos nivelados e de granulação fina com uma forte textura.	Muresan, <i>et al.</i> (2000)	$C_8H_{14}O_4$ + $C_{13}H_{22}ClN$

Fonte: Adaptado de PEDROZA, 2013.

Já no trabalho de Bi *et al.* (2015) foram apresentados ensaios de voltametria cíclica do cobre utilizando água da torneira, adicionando benzotriazol (BTA) e trietanolamina (TEA) como aditivos orgânicos para inibição das reações de corrosão. Foi constatado que os aditivos podem ser adsorvidos na superfície do metal na forma de moléculas neutras, envolvendo o deslocamento de moléculas de água da superfície do metal e o compartilhamento de elétrons entre os átomos de C, N, O e S e a superfície do metal (adsorção química).

Os trabalhos citados nos parágrafos acima (Bi *et al.* (2016) e Khaled (2011)), referem-se ao efeito de aditivos orgânicos em solução agressiva com o cobre. Nestas publicações o processo de adsorção do aditivo ocorreu na interface da superfície metal/solução, enquanto que na eletrodeposição a adsorção geralmente ocorre no interior dos depósitos. Em ambos os casos, pode-se destacar a importância do aditivo em possuir afinidade com o metal ao qual está sendo aplicado.

3.5.5.1 Glicerol

O glicerol, glicerina ou propano-1,2,3-triol ($C_3H_8O_3$) é um composto orgânico com função álcool que pode ser encontrado em azeites, óleos de coco, dendê, soja, entre outros, ou mesmo em animais. Ele é subproduto do processo de produção de biodiesel, numa proporção de 10% do volume produzido deste. É uma substância incolor, viscosa, oleosa, solúvel em água e álcool, que é aplicada, principalmente, nas áreas de cosméticos, farmacêutica, detergentes e na fabricação de resinas e aditivos (THOMPSON e HE, 2006). A substância foi descoberta pelo químico farmacêutico de

origem sueca Carl Wilhelm Scheele (1742 – 1786, [Figura 13](#)) (SCHEELE, 1783).

Na literatura, estudos eletroquímicos mostraram que o glicerol é útil como aditivo em banhos eletroquímicos para a formação de revestimento (CARLOS *et al.*, 2001). No trabalho publicado por Sivasakthi *et al.* (2015), foi obtido um revestimento suave, aderente, com alta eficiência e bom poder de penetração utilizando-se banhos alcalinos livres de cianeto, com o glicerol atuando com agente complexante, através da eletrodeposição de cobre numa folha metálica de aço.

Na investigação realizada por Viswanath e Jachaket (2013), foi estudada a morfologia e o tamanho das partículas do pó de cobre eletrodepositado numa placa de cobre, utilizado como elemento de liga na produção de materiais refratários, a partir de glicerol e ácido sulfúrico. Concluiu-se que 15% de glicerol e densidade de corrente 1-1,5 A.dm⁻² produziram pó livres de dendritos com menor tamanho de partícula (85% das mesmas menores que 61 µm) e estabilidade de cerca de 90%.

Figura 13 – Pintura atribuída a Carl Wilhelm Scheele (1742 – 1786), químico farmacêutico de origem sueca que descobriu a glicerina em 1783. Autor desconhecido.



Carl Wilhelm Scheele.

Fonte: WAHOOART, 2020.

Segundo Lucas *et al.* (2015), uma simples adição de aditivo não iônico e não

complexante pôde alterar a morfologia / microestrutura do filme, causando efeitos interessantes em suas propriedades eletrônicas. Na co-eletrodeposição de cobre num banho ácido de pH 1,5 sobre um substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) na presença do glicerol, 1 mM o aditivo proporcionou uma redução no número de defeitos de superfície, de fases secundárias e melhora a cristalinidade total dos filmes.

Em estudos dos fatores que aumentam a resistência a corrosão de metais eletrodepositados como, zinco-níquel (Zn-Ni), chumbo (Pb), entre outros, que utilizam o glicerol como aditivo, são altamente relevantes, devido ao uso industrial destas ligas como revestimento protetor para substratos de aço (KARAHAN *et al.*, 2008).

De acordo com Carlos *et al.* (2001), os depósitos de chumbo obtidos através da eletrodeposição potenciodinâmica no aço 1010 não foram satisfatórios para a proteção contra a corrosão, mas podiam ser transformados em pó de Pb de alta pureza. Desse modo, concluiu-se que a presença de glicerol como aditivo no banho modificou a densidade de corrente do processo catódico, sugerindo que este composto afetava a morfologia dos depósitos, reduzindo a propagação do crescimento dendrítico.

Pedroza *et al.* (2012) observou que a adição de $0,07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicerol aumentava significativamente a resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni num substrato de aço AISI 1010, bem como resultou no refino de grãos e depósitos mais compactos. No entanto, para concentrações mais altas, como $0,14$ e $0,34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, esse efeito não foi observado. Este fato corroborou o que foi apresentado por Kanani (2004), onde os aditivos foram eficazes em apenas um intervalo de concentração definido.

Avaliando também o efeito inibitório do glicerol na corrosão do metal cobre em soluções de $0,5 \text{ M NaCl}$, Chi-Ucán *et al.* (2014), utilizando das técnicas eletroquímicas convencionais: potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e análise de impedância eletroquímica, obtiveram redução de aproximadamente 83% na taxa de corrosão em meio alcalino com $\text{pH} = 10$, atribuindo este efeito ao aumento da viscosidade à presença de complexos de cobre-glicerol.

3.6 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Com base em pesquisas realizadas nas bases de dados de revistas científicas

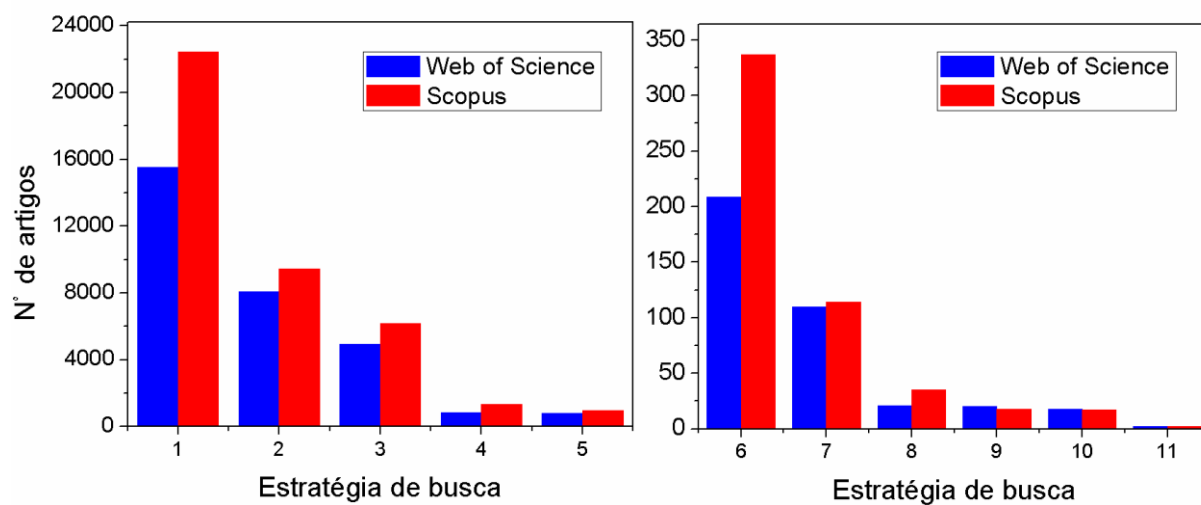
e periódicos *Web of Science* e *Scopus*, utilizando as palavras-chave com termos em inglês, foi possível perceber que no cenário acadêmico existem poucos trabalhos publicados, até o presente momento, de estudos do efeito da adição de glicerol em banhos de cobre onde pudesse ser avaliada a resistência à corrosão dos depósitos. Na [Tabela 3](#) estão explicadas as estratégias de pesquisa relacionando os termos: eletrodeposição (*electrodeposition*), cobre (*copper*), glicerol (*glycerol*) e corrosão (*corrosion*), onde as buscas se deram com os radicais selecionados formando combinação de 4 elementos tomados com pelo menos 2 a 2. Na [Figura 14](#) são apresentados em forma de gráficos de barras, os resultados da pesquisa com a numeração correspondente a cada combinação do cruzamento das palavras-chave com termos em inglês.

Da [Figura 14](#) é possível perceber que a plataforma *Scopus* apresenta maior conteúdo considerando todas as composições de estratégias da [Tabela 3](#). Como esperado, o termo corrosão (estratégia 1) apresentou o maior número de referências bibliográficas, dada a relevância do tema. A composição eletrodeposição-cobre (estratégia 2) foi bastante superior a eletrodeposição-corrosão (estratégia 3). A estratégia 10, referente a composição eletrodeposição-cobre-glicerol apresentou apenas uma dúzia e meia de trabalhos, confirmando o ineditismo do tema desta monografia dissertativa. Somente dois trabalhos foram publicados e observados nas plataformas contendo as quatro palavras-chaves (estratégia 11).

Tabela 3 – Composição das estratégias de cruzamentos de dados utilizando as palavras chaves com termos em inglês nas plataformas *Web of Science* e *Scopus*.

Estratégia	<i>Electrodeposition</i>	<i>Copper</i>	<i>Glycerol</i>	<i>Corrosion</i>	<i>Web of Science</i>	<i>Scopus</i>
1		X		X	15.536	22.425
2	X	X			8.097	9.426
3	X			X	4.917	6.174
4		X	X		839	1.340
5	X	X		X	809	939
6			X	X	209	337
7	X		X		110	114
8		X	X	X	21	35
9	X		X	X	20	18
10	X	X	X		18	17
11	X	X	X	X	2	2

Figura 14 – Prospecção tecnológica realizada nas plataformas *Web of Science* e *Scopus*, utilizando as palavras chaves da [Tabela 3](#).



4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda os procedimentos adotados no estudo do método anticorrosivo de eletrodeposição de cobre com adição de glicerol em diferentes concentrações, usando um banho ácido sobre um corpo de prova de aço AISI 1010, realizado no Laboratório de Metais e Corrosão (Lametcorr), situado no Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais da Universidade Federal da Bahia.

Os tópicos seguintes mostrarão a sequência da metodologia aplicada ao projeto, que consiste nas seguintes etapas:

- Preparação dos corpos de prova;
- Preparação dos banhos;
- Realização da eletrodeposição;
- Execução dos testes de perda de massa e eficiência;
- Realização dos ensaios eletroquímicos;
- Caracterização da microestrutura dos eletrodepósitos.

4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A escolha do substrato foi feita levando-se em consideração aspectos econômicos, frequência de utilização da indústria, vulnerabilidade a ataques corrosivos e facilidade de manuseio. Pelos motivos citados anteriormente, foi selecionado o aço SAE/AISI 1010 para fabricação dos corpos de prova para realização de ensaios e análises neste projeto.

Os aços são ligas ferro-carbono que podem conter concentrações de outros elementos de liga. Os aços são classificados de acordo com a concentração de carbono que possuem, podendo ser aços com baixo, médio e alto teor de carbono. Também existem subclasses dentro de cada grupo, de acordo com as concentrações de outros elementos de liga (CALLISTER, 2016).

O aço AISI 1010 está entre os aços de baixo teor de carbono, pois em sua composição possui percentual de carbono entre 0,08-0,13%. Suas principais características são boa soldabilidade, ductibilidade e tenacidade, baixa dureza e resistência mecânica (CHIAVERINI, 1995).

O aço escolhido é considerado um aço de qualidade comercial, largamente empregado nas atividades, conforme listagem abaixo:

- Construção civil e mecânica;

- Relaminação;
- Autopeças;
- Indústrias de móveis;
- Tubos;
- Implementos agrícolas;
- Aparelhos eletrodomésticos;
- Peças com leve conformação ou dobramento.

A [Tabela 4](#) apresenta as especificações e a composição química dos aços de baixo teor de carbono.

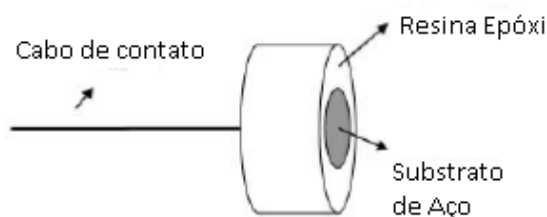
Tabela 4 – Composição química de elementos em aços de baixo teor de carbono, incluindo o utilizado nesta dissertação (aço AISI 1010).

Especificações		Composição química de elementos			
Norma	Graus	C	Mn	P (máx.)	S (máx.)
ASTM	Tipo B	0,02-0,15	0,60 máx	0,030	0,035
	1006	0,08 máx	0,25-0,40	0,030	0,035
	1008	0,10 máx	0,30-0,50	0,030	0,035
	1010	0,08-0,13	0,30-0,60	0,030	0,035
	1012	0,10-0,15	0,30-0,60	0,030	0,035
	1015	0,13-0,18	0,30-0,60	0,030	0,035
	1016	0,13-0,18	0,60-0,90	0,030	0,035
SAE/AISI (1995)	1017	0,15-0,20	0,30-0,60	0,030	0,035
	1018	0,15-0,20	0,60-0,90	0,030	0,035
	1019	0,14-0,20	0,70-1,00	0,030	0,035
	1020	0,18-0,23	0,30-0,60	0,030	0,035
	1021	0,18-0,24	0,60-0,90	0,030	0,035
	1025	0,22-0,28	0,30-0,60	0,030	0,035
	1030	0,28-0,34	0,60-0,90	0,030	0,035

Fonte: ARCELOR MITTAL, 2020.

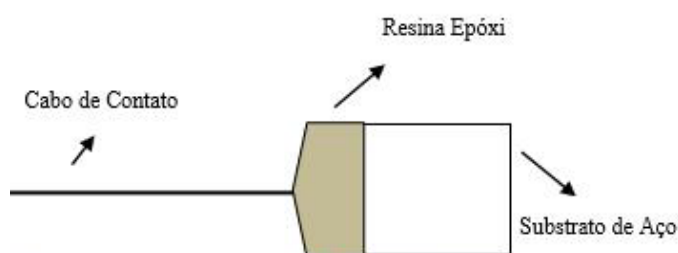
Foram utilizados dois tipos de corpos de prova para eletrodeposição de cobre no substrato de aço AISI 1010: um elétrodo com face circular plana, com área de 2,01 cm² e apenas uma face exposta para receber o depósito, conforme demonstrado na [Figura 15](#); e um elétrodo com face retangular plana, com área aproximadamente entre 2-4 cm², e duas faces expostas para deposição, conforme esquematizado na [Figura 16](#). O contato entre o cabo e o aço carbono foi feito por meio de solda à base de liga estanho-chumbo (Sn-Pb). O ponto de solda foi recoberto com resina epóxi.

Figura 15 – Modelo circular do substrato de aço carbono AISI 1010 utilizado neste trabalho.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 16 – Modelo retangular do substrato de aço carbono AISI 1010 utilizado neste trabalho.



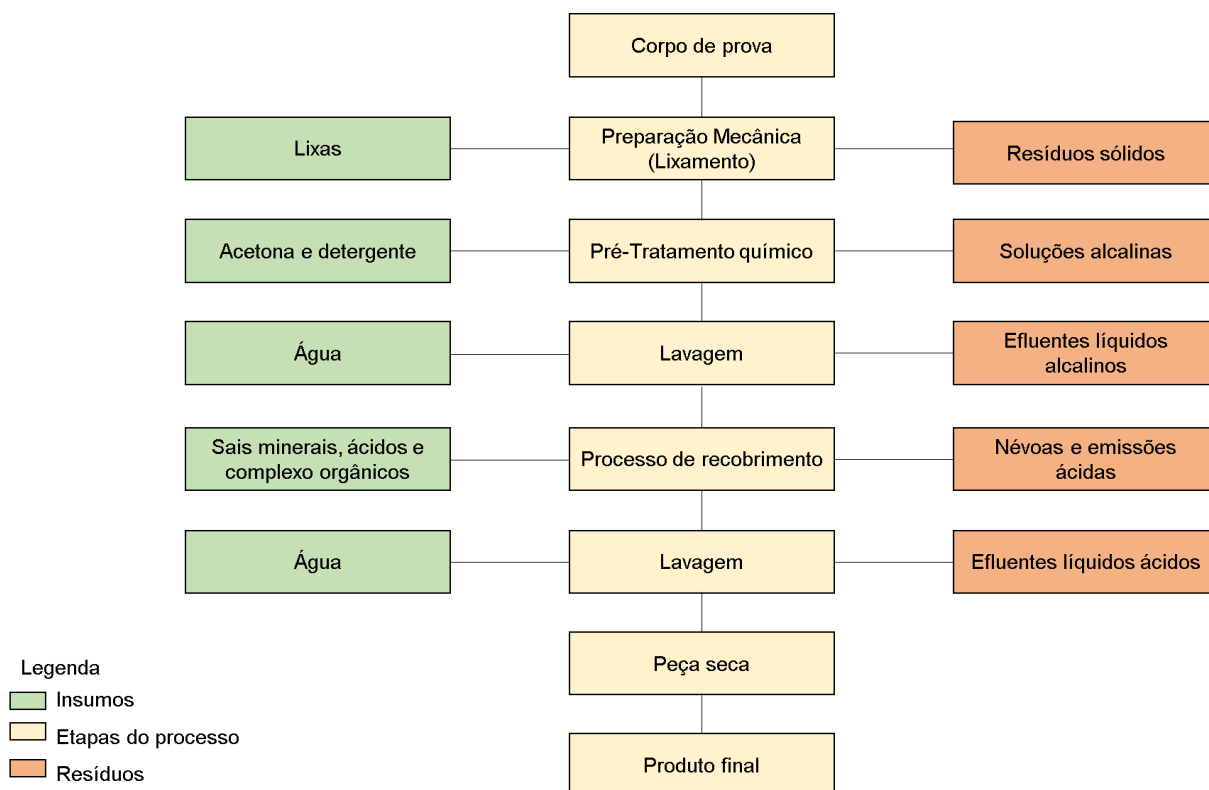
Fonte: Acervo pessoal.

O corpo de prova com face circular plana foi utilizado para os ensaios de eficiência de deposição, enquanto o outro modelo, com face retangular plana, foi utilizado para os ensaios de perda de massa, voltametria cíclica, difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Antes de ser imerso ao banho eletrolítico usado para a eletrodeposição de cobre, a superfície do substrato aço carbono AISI 1010 foi polida com lixas de óxido de alumínio com granulometria variando entre P120 a P1200, no processo de lixamento manual a seco. Em seguida, com término do polimento, o corpo de prova foi lavado, sequencialmente, com acetona, detergente e água destilada, a fim de remover impurezas que possam comprometer a estrutura do depósito.

Após o processo de eletrodeposição, o corpo de prova foi lavado novamente com água destilada para que gotículas da solução não reagissem com a superfície do revestimento. Finalizando o processo houve a etapa de secagem, realizada com papel toalha ou secador à baixa temperatura. Na [Figura 17](#) é apresentado um fluxograma do processo de eletrodeposição adaptado de Tocchetto (2004), listando os insumos e resíduos oriundos de cada etapa do procedimento.

Figura 17 – Fluxograma do processo galvanico contendo etapas, insumos e resíduos, e seguido neste trabalho.



Fonte: Adaptado de TOCCHETTO, 2004.

4.2 PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETROLÍTICOS

As soluções eletrolíticas resultam da soma de componentes adicionados às concentrações próprias a cada tipo de banho. Estes, de forma isolada ou em conjunto, são de extrema importância no desempenho geral do processo da eletrodeposição (MALLETT, 2000). De forma geral, os principais componentes de um banho e sua função são mostrados no [Quadro 6](#).

O banho eletrolítico foi produzido seguindo os padrões dos banhos comerciais (ver Anexo B), em conjunto com pesquisas nas literaturas especializadas na área de Galvanoplastia (KANANI, 2004; GRUJICIC e PESIC, 2002). Os principais reagentes utilizados foram sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Adicionalmente, foi incluído o íon cloreto, que em soluções de sulfato ácido reduz a polarização do ânodo e elimina os depósitos estriados em áreas de alta densidade de corrente (DINI e SNYDER, 2011).

Quadro 6 – Funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico: sais, complexantes, tampões, tensoativos e agentes de corrosão anódica em acordo com Mallet (2000).

Componentes do banho eletrolítico	Função específica
Sais simples	O íon do metal que se quer depositar é o componente essencial de um banho
Complexantes	Em meio alcalino, os íons dos metais eletrodepositáveis, são soluções complexadas. Denomina-se complexo o composto formado pela união, em proporções estequiométricas, de moléculas capazes de existirem independentemente, mas que juntas geram uma nova substância com outras propriedades. A necessidade do uso de complexantes está ligada a necessidade de uso de banhos alcalinos.
Tampões de pH	São eletrólitos com baixa capacidade de dissociação, que tendem a estabilizar o pH de uma solução dentro de uma certa faixa. Uma solução normalmente usada como solução tampão é o ácido bórico (H_3BO_3).
Tensoativos	São substâncias orgânicas que devido a elevada adsorção, baixam a tensão interfacial entre o eletrodo a solução, aumentando a "molhabilidade" do eletrodo de solução.
Agentes de corrosão anódica	São substâncias usadas com a finalidade de dissolver filmes anódicos, especialmente os maus condutores elétricos, que se formam em alta densidade de corrente.

Fonte: MALLETT, 2000.

Preparados com água destilada foram empregados e utilizados reagentes com grau de pureza analítico. Pesados em balança analítica digital, da marca ACCULAB, modelo ALC-210.4, apresentam-se registrando na [Tabela 5](#) um resumo das concentrações, bem como a sua função no banho eletrolítico. Após o término da preparação do banho fundamental, foram selecionadas concentrações do aditivo glicerol para serem a ele adicionados, na temperatura ambiente. Os teores de glicerol acrescidos ao banho foram de escolhidos com base nos trabalhos realizados por Sivasakthi *et al.* (2015) e por Viswanath e Jachaket (2013), e encontram-se na [Tabela 6](#).

Tabela 5 – Resumo das concentrações e função no banho eletrolítico.

Produtos químicos	Concentração	Função
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	0,5 mol·L ⁻¹	Eletrólito de suporte
Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)	1,0 mol·L ⁻¹	Eletrólito de fundo
Sulfato de Cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	0,8 mol·L ⁻¹	Fonte de íons Cu^{+2}
Cloreto de Sódio (NaCl)	40 mg·L ⁻¹	Fonte de íons Cl^-

Tabela 6 – Cinco concentrações do glicerol utilizadas nos banhos de eletrodeposição (A, B, C, D, E).

Banho	Concentração (mol·L ⁻¹)	Concentração (mL·L ⁻¹)
A	0	0
B	0,14	10
C	0,28	20
D	0,42	30
E	0,56	40

4.3 ANÁLISE DE pH E CONDUTIVIDADE

Depois da preparação dos banhos eletrolíticos, mediu-se o pH e a condutividade a 25 °C das soluções de cobre para eletrodeposição, na ausência e na presença do aditivo. Dois motivos principais, causados pela variação do pH, afetam os depósitos, sendo eles a evolução de hidrogênio, ocorrida no cátodo para valores muito baixos de pH, e a precipitação de hidróxidos ou formação de óxidos dos metais em um pH alto. Diante disso, para um depósito favorável, o pH do banho deve ser mantido numa faixa definida.

Já a condutividade de uma solução eletrolítica é a expressão numérica quantitativa da sua capacidade de transportar a corrente elétrica. Ao contrário do que ocorre nos condutores metálicos, nos quais a corrente elétrica é transportada por elétrons livres, o transporte de cargas nas soluções eletrolíticas é realizado por íons. A condutividade depende de vários fatores, são eles: concentração global em espécies ionizadas; do tipo de íons; da natureza do solvente; das interações entre o solvente e os íons dissolvidos. Desse modo, a alteração na condutividade do banho para eletrodeposição pela inclusão de aditivos na solução eletrolítica, pode alterar o transporte de elétrons e mobilidades dos íons, resultando no aumento ou diminuição da condutividade (PONTE, 2003).

A verificação do pH dos banhos preparados foi feita a partir do pHmetro de bancada HI 9321, da Hanna Instruments, prévia e devidamente calibrado. Efetuou-se a medida da condutividade no condutímetro de bancada Q485M da empresa Quimis, prévia e devidamente calibrado, além de ajustada a constante de célula.

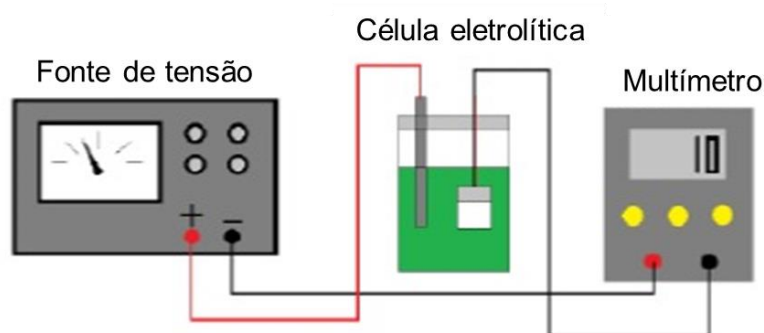
4.4 REALIZAÇÃO DA ELETRODEPOSIÇÃO

O circuito para eletrodeposição sobre controle galvanostático foi composto por uma fonte Minipa modelo MPS-3035D e um multímetro digital Minipa modelo ET-208-2B, ambos calibrados e associados em série ao circuito para medir a corrente elétrica

aplicada. Adicionalmente, foi utilizado um béquer para colocação da solução com capacidade de 250 ml, de formato cilíndrico, dotada de uma tampa com orifícios para o posicionamento de dois eletrodos, um eletrodo inerte de grafite, atuando como ânodo, e o substrato de aço, atuando como cátodo.

Tais elétrodos foram imersos no banho eletrolítico contido no béquer e conectados a fonte de tensão, com a função de fornecer a corrente necessária para o transporte dos íons dissolvidos no banho de deposição para o substrato. A [Figura 18](#) representa o esquema do circuito fechado para eletrodeposição de cobre no corpo de prova.

Figura 18 – Esquema do circuito de eletrodeposição utilizado.



Fonte: CASTRO FILHO, 2015.

4.5 CONDIÇÕES PARA ELETRODEPOSIÇÕES

O tempo necessário para a eletrodeposição utilizado no experimento foi determinado a partir da Lei de Faraday, sendo esta estabelecida pelo físico e químico inglês Michael Faraday (1791 - 1867) (FARADAY, 1834). A fórmula utilizada no cálculo está indicada na [Equação 1](#):

$$t = \frac{mvk}{Ai} \quad (1)$$

onde: t – tempo (s); m – massa teórica do revestimento (g); v – valência do elemento (+2 para o cobre); k – constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$); A – massa atômica do elemento ($g \cdot mol^{-1}$); i – corrente transportadora (A).

A variável massa teórica m_t foi obtida através da [Equação 2](#):

$$m_t = eAD_{rev} \quad (2)$$

onde: m_t – massa teórica do depósito (g); e – espessura do depósito (mm); A – área a ser depositada (mm²); D_{rev} – densidade

A corrente utilizada na eletrodeposição foi determinada a partir da [Equação 3](#):

$$I = \rho A_t \quad (3)$$

onde: I – corrente de eletrodeposição (mA); ρ – densidade de corrente (mA·cm⁻²); A_t – área total de deposição do corpo de prova (cm²).

Importante ressaltar que nos cálculos acima foi desconsiderada a espessura da chapa, de 0,9 mm, utilizando-se somente as medidas relacionadas à altura e ao comprimento.

Foi utilizada uma densidade de corrente de 10 mA·cm⁻² para todos os eletrodepósitos, onde a espessura do revestimento de aproximadamente 5 µm foi escolhida de modo a alinhar uma proteção razoável contra a corrosão, com um tempo menor possível para não ter um gasto desnecessário de energia, o que inviabilizaria a utilização de uma quantidade maior de corpos de prova para análise. Desse modo, foi obtido o tempo de deposição de 22 min e 30 s, calculado via [Equação 1](#). Adicionalmente, todas as eletrodeposições foram realizadas à temperatura ambiente e sem agitação.

4.6 TESTES DE ADERÊNCIA

Depois da realização da deposição galvanostática, realizou-se o teste de aderência sobre os depósitos, empregando-se o método segundo a Norma ASTM D3359, “*Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*”, próprio para revestimentos metálicos. Consiste o referido método na sobreposição de uma fita adesiva sobre o revestimento, que é em seguida “arrancada” numa única puxada. A fita adesiva empregada nos testes foi a filamentosa SCOTH-880, da 3M, com 12 mm de largura e dorso de poliéster.

Esses testes foram realizados nos corpos de prova, com espessura de aproximadamente 5 µm dos revestimentos de cobre, na ausência e presença do aditivo glicerol. Dependendo da área do material de revestimento destacada pela fita, a aderência foi avaliada de forma qualitativa e registrada de acordo com a norma.

Assim, constatando-se uma boa aderência do depósito ao substrato, deu-se seguimento com os testes de qualidade e caracterização dos revestimentos de cobre.

4.7 ENSAIO DE EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO

É estabelecido nas leis de Faraday que a quantidade de carga química em um eletrodo é exatamente proporcional à quantidade total de eletricidade que passa. No entanto, se várias reações ocorrem simultaneamente no eletrodo, reações colaterais podem consumir o produto. Portanto, ineficiências podem surgir das reações colaterais diferente da reação pretendida que ocorre nos eletrodos, como por exemplo, na deposição do cobre, em que certa quantidade de hidrogênio é reduzida juntamente com o cobre. A eficiência atual é uma fração, geralmente expressa em porcentagem, da passagem atual através de uma célula eletrolítica (ou um eletrodo) que realiza a reação química desejada.

Dessa forma, para um banho com eficiência de deposição de 90%, diz-se que essa porcentagem de corrente elétrica fornecida será utilizada para a deposição do metal. Os outros 10% serão utilizados para redução de outras espécies, sendo o hidrogênio a principal delas. Na prática temos valores típicos de eficiência de deposição para alguns banhos comerciais, como cobre alcalino com cianeto (100%), cobre alcalino sem cianeto (94%) e cobre ácido (92%) (PANASSION, 1993; SIVASAKTHI *et al.* 2015).

Entretanto, cabe salientar que a eficiência de corrente varia muito, devido a vários fatores como composição do banho, temperatura e densidade de corrente, conforme foi descrito no capítulo referente as variáveis do processo de eletrodeposição presente neste trabalho.

O cálculo da eficiência do processo de eletrodeposição galvanostática foi obtido através da diferença da massa teórica calculada do eletrodepósito e da massa real obtida, após o processo de eletrodeposição. Esta etapa foi realizada com o auxílio de uma balança analítica digital da marca ACCULAB modelo ALC-210.4 e se utilizou os corpos de prova de face circular ([Figura 15](#)).

Antes do processo de deposição, os corpos de prova foram pesados e, logo após, eletrodepositados e submetidos novamente à balança de precisão, onde a eficiência de cada banho foi avaliada por meio de uma triplicata nas diversas variações de teores do aditivo, conforme a [Equação 4](#):

$$E (\%) = \frac{[1-(m_t-m_e)] \cdot 100}{m_t} \quad (4)$$

onde: m_t – massa teórica (mg); m_e – massa obtida no processo de eletrodeposição (g).

A eficiência de deposição é um parâmetro fundamental no processo de eletrodeposição, uma vez que uma maior eficiência implica em um menor consumo de energia do processo. A variável “consumo de energia” foi obtida através da [Equação 5](#).

$$CE = \frac{V_M \cdot 8 \times 10^5}{10E} \quad (5)$$

onde: V_M – potencial médio para o cobre, igual a 0,25V; E – eficiência de deposição (%).

4.8 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Para obter os valores da taxa de corrosão utilizou-se a técnica de perda de massa, com o corpo de prova de formato retangular ([Figura 16](#)). Neste ensaio, os substratos já revestidos pelo metal cobre, obtidos na presença e ausência de variadas concentrações de glicerol, foram colocados dentro de potes de vidro de 50 ml (conforme [Figura 19](#)), contendo a solução de 2M de NaCl como meio corrosivo, em temperatura ambiente, durante os tempos de 12 h, 24 h e 48 h. Passado estes tempos, os substratos foram retirados do NaCl e colocados numa solução de limpeza contendo 1,36 mol de glicina (ácido aminoacético – $C_2H_5O_2N$) para a remoção dos óxidos formados devido a exposição com o meio corrosivo.

Figura 19 – Potes com solução de NaCl para realização de perda de massa.



Fonte: Acervo pessoal do autor.

Após a limpeza dos produtos de corrosão do eletrodepósito foram calculadas as diferenças entre as massas dos elétrodos de trabalho contendo o depósito antes e após imersão no meio corrosivo. Uma balança analítica digital, da marca ACCULAB modelo ALC-210.4, foi utilizada para a realização das pesagens dos corpos de prova. O teste foi realizado em triplicata para cada concentração do aditivo, glicerol.

Estes procedimentos foram adotados com o intuito de medir a perda de massa que o corpo de prova sofreu durante o tempo de exposição ao meio corrosivo. A avaliação correta das taxas de corrosão é, de modo geral, de grande importância para a determinação da vida útil provável de equipamentos e instalações industriais. Conforme a Norma ASTM G31-72 (2004), utiliza-se a [Equação 6](#) para calcular a taxa de corrosão em (mm/ano):

$$CR = \frac{K_a \Delta M}{S t \rho} \quad (6)$$

onde: K_a – constante ($8,76 \times 10^4 \text{ mm.ano}^{-1}$); ΔM – diferença entre as massas antes e após o meio corrosivo (g); S – área do substrato exposta ao meio corrosivo (cm^2); t – tempo de imersão (h); ρ – massa específica do revestimento (g.cm^{-3}).

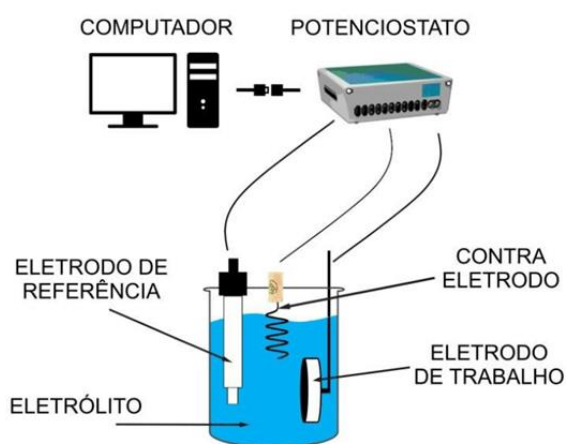
4.9 AVALIAÇÃO ATRAVÉS DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

As técnicas eletroquímicas são bastante populares como ferramentas de caracterização dos fenômenos de corrosão, através da utilização da natureza eletroquímica dos processos corrosivos, tendo como principal objetivo prever de maneira quantitativa a taxa de corrosão. Para efetuar tal medição foi utilizada uma fonte externa (potenciostato) para aplicação de tensão (ou variação de tensão) a um corpo-de-prova metálico mergulhado em um eletrólito.

Esta tensão impulsiona a interface metal-eletrólito além do estado de equilíbrio, causando um fluxo de corrente elétrica que pode ser mensurado. A tensão é uma variável independente, ao contrário das respectivas correntes geradas, e a relação entre elas é utilizado ou para determinar o comportamento da corrosão metálica ou então para estimar a resistência à corrosão (TAIT, 1994).

A [Figura 20](#) retrata uma típica célula de corrosão eletroquímica de três eletrodos submersos em um eletrólito; a corrente elétrica gerada pelo potenciostato altera o potencial do eletrodo de teste (ou de trabalho) de seu potencial de circuito aberto a um potencial que é determinado pela magnitude da corrente potenciostática (polarização) (RESENDE *et al.*, 2017).

Figura 20 – Modelo de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos experimentos.



Fonte: RESENDE *et al.*, 2017.

Em todos os ensaios eletroquímicos foram utilizados contra eletrodo de grafite, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) e o eletrodo de trabalho o substrato em aço carbono AISI 1010 contendo o revestimento de cobre obtido por meio dos banhos em diferentes teores de glicerol. Utilizou-se como eletrólito

uma solução de NaCl 2,0 mol, em temperatura ambiente e sem agitação. Cada banho foi analisado em triplicata.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, foi utilizado um Potenciostato / Galvanostato Autolab PGSTAT100, controlado pelo software NOVA 1.7, onde foi aguardado um intervalo de tempo de 30 s para estabilização do sistema, entre uma medição e outra.

4.9.1 MÉTODO DE EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL

A técnica de extrapolação de Tafel, em homenagem ao químico suíço Julius Tafel (1862 - 1918), baseia-se na teoria de potencial mista, a qual afirma que a reação anódica (oxidação) e catódica (redução) são realizadas simultaneamente, de modo que a densidade de corrente total é igual à diferença das densidades de corrente das reações, podendo ser expresso por meio da [Equação 7](#):

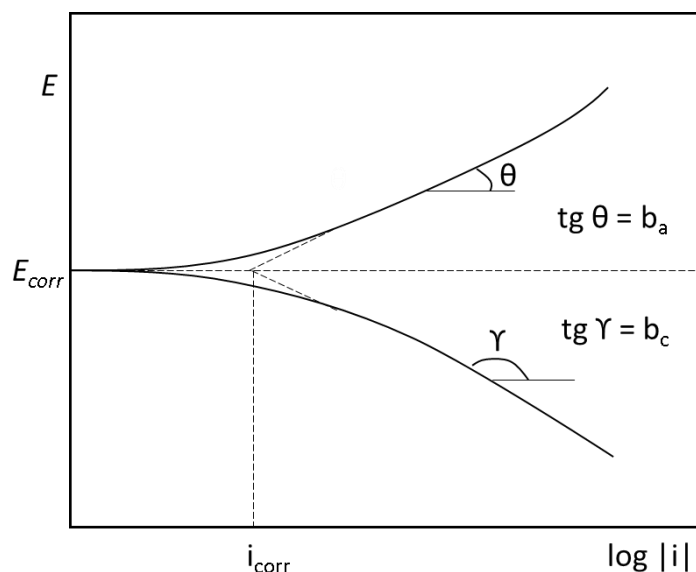
$$i_t = i_c - i_a \quad (7)$$

onde: i_t – densidade total de corrente; i_a – densidade de corrente anódica; i_c – densidade de corrente catódica.

Uma das vantagens desse método é que, além da taxa de corrosão, a extrapolação das retas de Tafel (1905) para o potencial de corrosão E_{corr} determinam o valor da taxa de corrosão i_{corr} ; este permite determinar também, a partir das retas de Tafel, os parâmetros b_a e b_c . Assim, se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica γ , então $b_a = \text{tg } \theta$ e $b_c = \text{tg } \gamma$.

A curva de polarização foi obtida ao iniciar a varredura a partir do E_{corr} (potencial), com variação de ± 300 mV. A taxa de varredura usada foi de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Portanto, a curva resultante consiste num gráfico do potencial aplicado versus o logaritmo da corrente medida, como mostrado na [Figura 21](#).

Figura 21 – Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.



Fonte: WOLYNEC, 2013.

Observa-se através da curva representada na [Figura 21](#), que na medida em que o potencial se afasta do potencial de corrosão tanto em relação a região catódica ($E < E_{corr}$) quanto em relação a região anódica ($E > E_{corr}$) passa a ocorrer uma linearidade entre o potencial e a densidade de corrente indicando a predominância da região catódica (reações de redução) ou da região anódica (reação de oxidação). Portanto, extrapolando-se o segmento da curva no qual, ocorre a linearidade na região catódica obtém-se a reta de Tafel η_c , e na região anódica obtém-se a reta de Tafel anódica η_a .

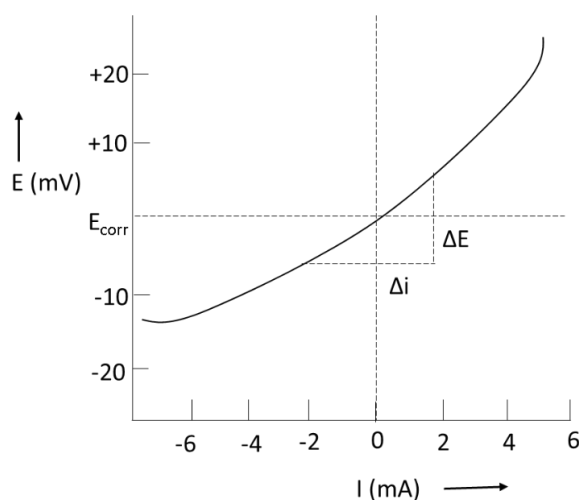
Uma maneira de determinar i_{corr} consiste em traçar uma linha reta ao longo da porção linear da curva anódica ou catódica até interceptar o eixo das ordenadas (E_{corr}), conforme esquematizado na [Figura 21](#). Sob condições ideais, a curva de Tafel deve ser linear em algum intervalo de potenciais aproximados. Extrapolando o melhor ajuste de uma linha reta através do potencial de corrosão E_{corr} , o ponto de intersecção em E_{corr} com a corrente resulta no valor de i_{corr} .

A inclinação da linha reta que se ajusta aos dados de Tafel é chamada inclinação de Tafel (β). Pode-se determinar uma inclinação de Tafel anódica (b_a) de um ajuste da região linear anódica e uma inclinação de Tafel catódica (b_c) de um ajuste da região linear catódica como observado na [Figura 21](#).

4.9.2 RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR

Esta técnica foi desenvolvida para determinar as velocidades de corrosão efetiva da interface metal-solução. Historicamente, os cientistas (BURSTEIN, 2005) observaram que uma relação linear existia entre o potencial e as densidades de corrente anódicas e catódicas aplicadas, desde que estas últimas fossem baixas. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel b_a e b_c .

Figura 22 – Determinação do RPL em um gráfico E vs I .



Fonte: AMETEK, 2020.

Para o cálculo da taxa de corrosão i_{corr} é necessário o valor de R_p , o qual pode ser determinado a partir da curva de polarização plotada no gráfico E vs. Δi , traçando-se a tangente à mesma no potencial de corrosão (Figura 22). A resistência a polarização (R_p) corresponde ao declive dessa curva.

A técnica consiste na aplicação de pequenas variações de potencial, variando na ordem de ± 20 mV ao redor do potencial de corrosão (E_{corr}), com a velocidade de varredura $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ dada pela norma ASTM 59-97 (2003). Desse modo, atingem-se correntes associadas de modo o mais linear possível, obtida a inclinação da região linear da curva, resultando a expressão de Stern-Geary (1957) (Equações 8, 9 e 10), que relaciona o valor de R_p , das inclinações de Tafel, bem como da taxa de corrosão:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right) e = E_{corr} \quad (8)$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (9)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303 (b_a + b_c)} \quad (10)$$

onde: $R_p = \Delta E / \Delta i$ é a inclinação da região linear; ΔE – diferença de potenciais em volts (V); Δi – se expressa em microamperes (μA); b_a – inclinação de Tafel anódica (mV); b_c – inclinação de Tafel catódica (mV); 2,303 = logaritmo natural de base dez; i_{corr} – densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$); B – constante de Tafel.

Quando se deseja conhecer o valor absoluto da velocidade de corrosão através do i_{corr} , é necessário determinar os valores dos coeficientes β_a e β_c . No entanto quando se deseja conhecer a variação da velocidade de corrosão é possível atribuir valores aos coeficientes b_a e b_c , como por exemplo $b_a = b_c = 0,1\text{V}$.

É importante destacar que a determinação do i_{corr} só é válida se o processo de corrosão for totalmente controlado pela transferência de carga, sem sofrer efeito do transporte de massa. Os efeitos do transporte de massa aumentam com a elevação da densidade de corrente, assim a determinação do i_{corr} somente deve ocorrer se a taxa de dissolução do metal não for elevada. Portanto, como não é possível saber com clareza se o processo de corrosão sofre o efeito do transporte de massa, a determinação do i_{corr} deve ser um método complementar da resistência a corrosão devendo ser acompanhada por outros métodos.

Para que a determinação do i_{corr} seja confiável além do processo ser controlado por transferência de carga, é também necessário que a corrosão do metal seja uniforme, que os produtos de corrosão sejam dissolvidos, e que a resistência do eletrólito (efeito ôhmico) seja desprezível.

4.10 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações detalhadas da morfologia de uma amostra. Têm como principal objetivo a construção de imagens ampliadas dos objetos e sistemas observados. É uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização de materiais, sendo capaz de observar bordas ou contornos de grãos, seções polidas e caracterização de porosidade inter e intragranular (DEDAVID *et al.*, 2007).

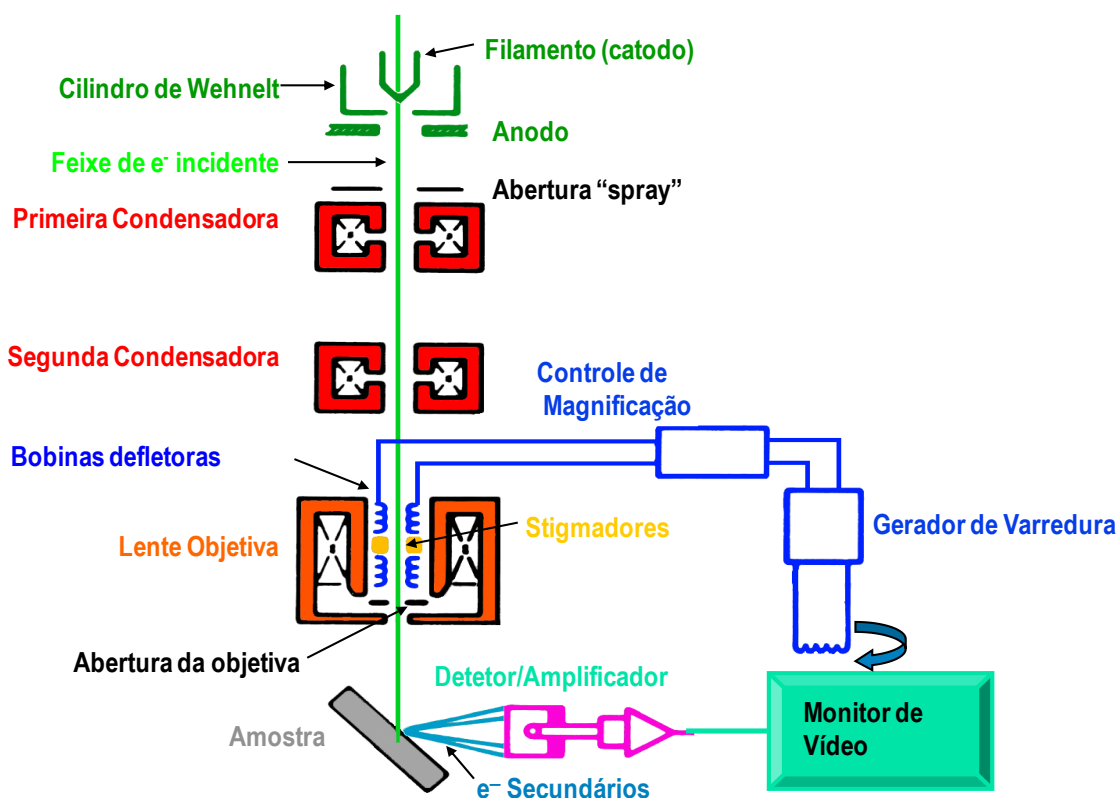
A identificação de defeitos cristalinos como diagênese (deformação e

metamorfismo) e intemperismo, através da atribuição a cada processo específico, possibilita o estudo de seus mecanismos formadores, sendo um passo fundamental para se conhecer um determinado material, bem como prever seu comportamento nas diversas etapas do seu beneficiamento e processamento industrial.

A constituição de um microscópio eletrônico de varredura é basicamente uma fonte de elétrons (sistema de iluminação), um sistema óptico (responsável pelo controle do diâmetro do feixe de elétrons projetado), da unidade de varredura, um porta-amostra, um sistema de geração de vácuo, um sistema de detecção e interpretação de sinais (visualização da imagem, [Figura 23](#)). O equipamento produz imagens de alta ampliação em caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (GEMELLI, 2001).

A imagem da superfície analisada é obtida através da incidência de um feixe de elétrons, de diâmetro controlado, que varre a área superficial da amostra. Este feixe de elétrons interage com elétrons e núcleos dos átomos da amostra, e um detector coleta os elétrons retroespalhados e secundários para construir a imagem da superfície. Neste particular, os elétrons secundários fornecem imagens da topografia da superfície de alta resolução e os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação da composição (HOLLER *et al.*, 2009).

Figura 23 – Representação esquemática dos componentes do MEV.



Fonte: Acervo pessoal do autor.

A morfologia dos eletrodepósitos de cobre foi avaliada através da técnica MEV em ampliações de 500 \times e 3000 \times , utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM – 6610LV, marca JEOL do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (Lamume) no Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia. Por meio desta técnica foram realizadas microscopias com eletrodepósitos obtidos na ausência e presença do glicerol com espessura de 5 μm . As amostras não passaram por qualquer tratamento antes das análises.

4.10.1 Cálculo do Tamanho Médio do Grão e Densidade Populacional dos Grãos

As imagens obtidas pelo MEV possuem muitas utilidades, não apenas se resumindo a analisar a morfologia da distribuição das partículas, mas também para determinar o tamanho dos grãos e a densidade populacional dos grãos. A obtenção desses dados foi realizada através da aplicação da técnica de análise de imagens por meio do software de computador *ImageJ*, nas imagens do MEV com ampliações de 3000 \times .

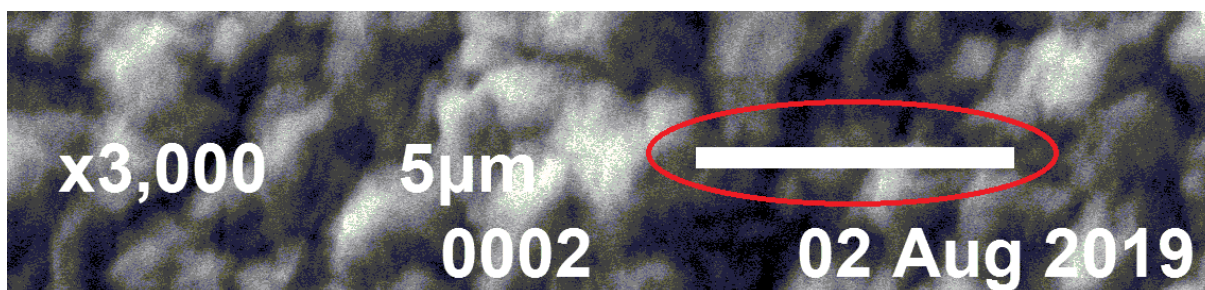
Desenvolvido nos Estados Unidos pela National Institutes of Health (NIH), o *ImageJ* atualmente na versão 1.53e é um programa de processamento e análise de imagens aberto ao público gratuitamente e disponível para vários sistemas operacionais, sendo capaz de determinar partículas de tamanho dos nanomateriais (SCHNEIDER *et al.*, 2012).

Dentro do software a figura foi convertida para o formato de imagem binária de 8 bits. As imagens provenientes do MEV geralmente possuem uma escala posicionada na parte de baixo, conforme detalhamento mostrado na [Figura 24](#). A calibração da unidade de comprimento foi feita utilizando aba “scale set”, onde a linha traçada na figura, equivalente ao tamanho da escala, possui uma medida de distância em pixels. Desse modo, foi capaz de converter a unidade de comprimento da imagem de pixel para micrômetro.

Feita a calibração das unidades de medidas, as imagens do MEV foram cortadas para uma área de aproximadamente $194 \mu\text{m}^2$ no *ImageJ*. Após a segmentação, foi utilizada a ferramenta “multi-point” para quantificar o número de grãos em relação à área estipulada a fim de calcular a densidade populacional dos grãos para o filme de cobre na ausência e na presença de diferentes concentrações do aditivo glicerol.

A determinação do tamanho do grão foi realizada manualmente medindo o comprimento da linha de interceptação dentro dos grãos individuais em duas orientações diferentes com o software *imageJ*.

Figura 24 – Detalhe da linha utilizada como escala para calibração das unidades de medida utilizando o software *imageJ*.



Fonte: Acervo pessoal do autor.

4.11 MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE DE SUPERFÍCIE

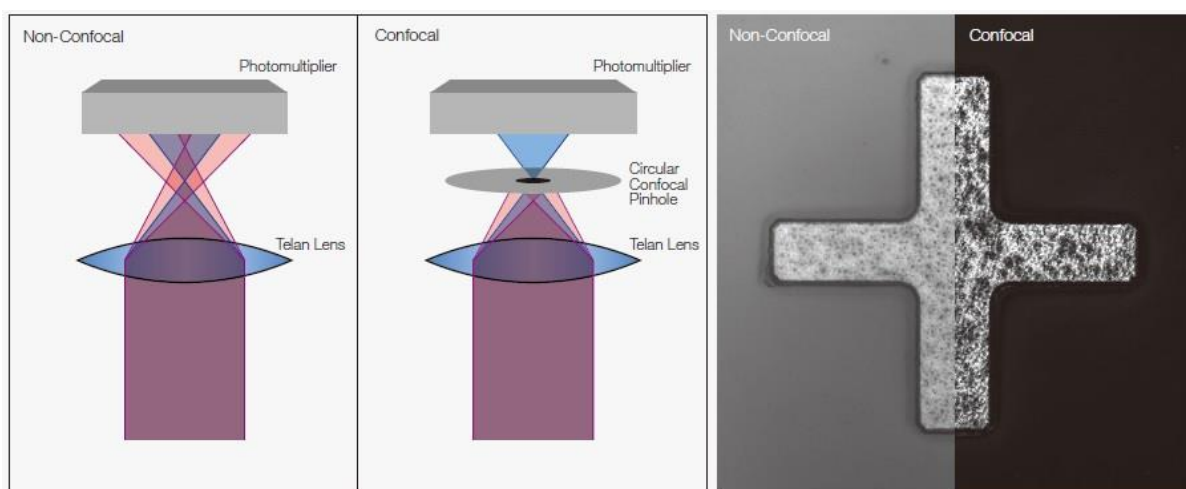
A Microscopia Confocal de Varredura a Laser (LSCM em inglês) vem sendo

utilizado para efetuar medições de rugosidade superficial em desenvolvimentos de pesquisas e no controle de qualidade das indústrias. Através do emprego de uma luz de baixa potência, o microscópio confocal não danifica a superfície que está sendo analisada pela ausência da necessidade de interação mecânica, sendo este o diferencial para os sistemas baseados em pontas de medidores de rugosidade por contato (SCHWENKE *et al.*, 2002).

As bases físicas dos microscópios confocais de varredura são as mesmas para os microscópios de luz convencionais as quais foram adicionadas as modificações necessárias para que os princípios da confocalidade sejam aplicados. O LSCM utiliza um laser semiconductor de comprimento de onda curto de 405 nm, enquanto o microscópio convencional emprega a luz visível com comprimento de onda 550 nm (STACH *et al.*, 2016).

Além disso, o laser deve passar através de uma abertura circular confocal (o *pinhole*), conforme demonstrado na [Figura 25](#), colocado na frente do fotodetector, aonde chegarão apenas os fótons que partiram do plano focal observado, barrando os fótons que partiram de pontos focais diferentes. Desse modo, é possibilitada a captura de imagens de alta definição e realizações de medições em 3D (OLIVEIRA, 2012).

Figura 25 – Detalhe do sistema óptico confocal capturando a imagem em foco, ao mesmo tempo em que elimina reflexos, com a utilização do *pinhole*. O efeito confocal uniforme aumenta o contraste em todas as direções.



Fonte: OLYMPUS, 2021.

O termo rugosidade pode ser compreendido por meio dos conceitos de fractal

e dimensão, conforme apresentados por Mandelbrot (1982) e exemplificado por Nascimento (2016): a linha tem uma dimensão, o plano duas e o espaço, três. Para se calcular a dimensão (d) de um objeto basta observar o fator de escala (e) e o número de cópias (c) necessárias para construir uma figura. Por exemplo, ao se duplicar uma linha ($e = 2$) existem duas cópias ($c = 2^1$). Para um quadrado com o dobro de tamanho (o fator de escala é 2) são necessárias quatro cópias ($c = 2^2 = 4$). Para se ampliar um cubo com o dobro do lado ($e = 2$), são necessárias oito cópias idênticas ($c = 2^3 = 8$). A relação entre o número de cópias, fator de escala e dimensão é dada pela fórmula matemática: $c = e^d$. A dimensão d pode ser obtida pela aplicação do logaritmo na fórmula apresentada. Para valores intermediários de d entre 2 e 3, diz-se tratar da *rugosidade* de uma superfície considerada *fractal*. Consequentemente, quando o valor de d estiver mais próximo de dois, a superfície será cada vez mais *lisa*, e quanto for maior, mas inferior a três, será cada vez mais *rugosa*. O termo vem do latim ‘*fractus*’, conforme determinado pelo matemático franco-polonês Benoît B. Mandelbrot (1924 - 2010) (MANDELBROT, 1982).

Há outras maneiras de se definir rugosidade. Por exemplo, a rugosidade da superfície do filme de cobre eletrodepositado obtida na ausência e na presença do glicerol foi medida por meio do microscópio confocal de varredura a laser marca Olympus modelo LEXT OLS4100 do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) no Departamento Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em São Carlos, São Paulo. O campo de observação da medição foi de 256 $\mu\text{m} \times 256 \mu\text{m}$. Cada amostra foi alinhada de acordo com as coordenadas x , y e z a partir do ponto inicial marcado usando a mesa motorizada do microscópio.

Os parâmetros de altura (*Height parameters*) medidos a partir do plano de referência, utilizados para descrever a rugosidade da superfície dos corpos de provas, de acordo com a ISO 25178-2: *Geometrical product specifications* (2012), estão listados no [Quadro 7](#) que contém uma breve descrição de cada parâmetro.

Por exemplo, a medida do parâmetro S_a , que corresponde a média aritmética da rugosidade apresentada no [Quadro 7](#) é definida pela Equação 11:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy \quad (11)$$

onde A representa a área definida de varredura (ou de observação), e x , y , z correspondem as coordenadas de comprimento, largura e altura, respectivamente. Grosso modo, valores pequenos de S_a representam superfícies pouco rugosas, e valores maiores, superfícies cada vez mais rugosas.

Quadro 7 – Parâmetros de altura para medição da rugosidade superficial de acordo com a ISO 25178-2.

Parâmetro	Sigla	Descrição
Média aritmética da rugosidade (equivalente a d)	S_a	Média aritmética do valor absoluto da rugosidade dentro de uma área definida.
Desvio médio quadrático da rugosidade	S_q	É equivalente ao desvio padrão das alturas.
A altura máxima do pico	S_p	Altura máxima entre o pico mais alto e o plano médio
A altura máxima do poço	S_v	Profundidade máxima entre o plano médio e o vale mais profundo.

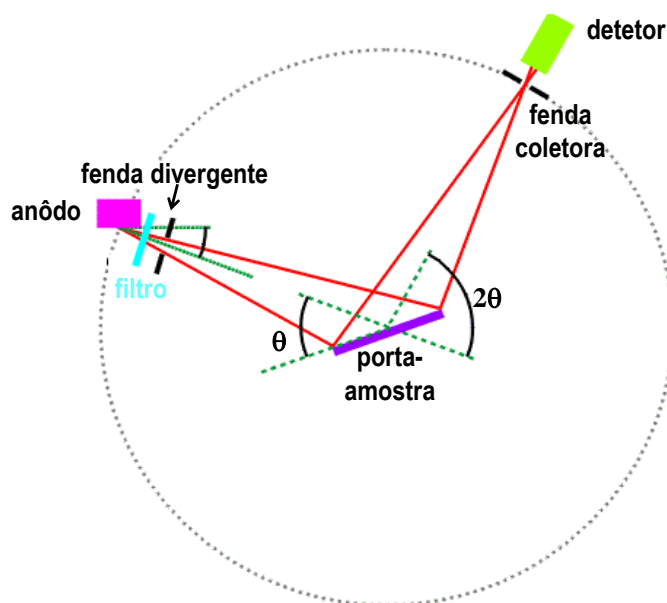
Fonte: FRANCO *et al.*, 2002.

4.12 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada na identificação de fases (compostos) presentes no corpo de prova, determinação dos parâmetros e do tipo de rede. Nessa técnica, a fonte de excitação são fótons de raios X monocromáticos (coerentes). Estes são produzidos por um cátodo de número atômico médio, como exemplo, o cobre ou o molibdênio. Esse cátodo é excitado via aplicação de uma tensão otimizada e, em resposta, emite espectros de raios X (GEMELLI, 2001).

A [Figura 26](#) mostra o funcionamento de um difratômetro de raios X, denominado disposição Bragg-Brentano. O detector está numa posição fixa em relação ao porta-amostras, de tal forma que quando gira o porta-amostras e se forma um ângulo θ entre o feixe e a superfície da amostra, o detector está num ângulo 2θ , que pode variar de 0 a 180° .

Figura 26 – Princípio de funcionamento do difratômetro de raios X, mais conhecido como configuração de Bragg-Brentano, utilizada neste trabalho.



Fonte: Acervo pessoal do autor.

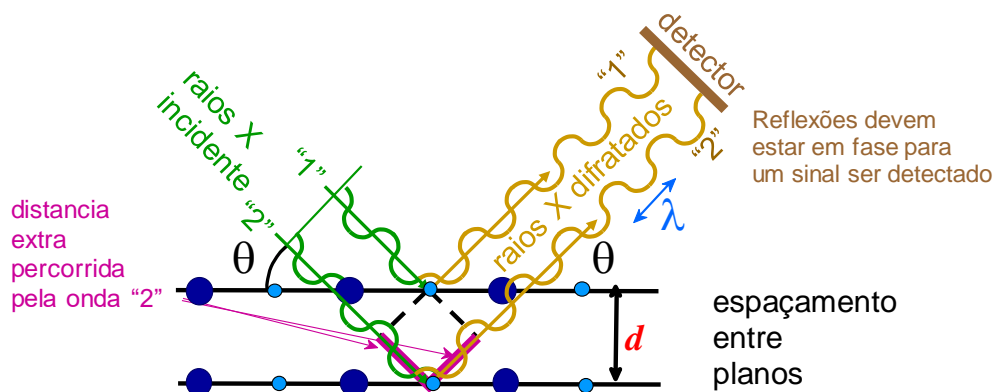
Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente (λ). A diferença de percurso entre dois feixes é de “ $2d_{hkl}\text{sen}\theta$ ”, sendo d_{hkl} a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ o ângulo do feixe incidente. Para que ocorra a interferência construtiva, esta diferença (de fase) deve corresponder a um número inteiro n de comprimentos de onda, relação conhecida como Lei de Bragg (Figura 27, BRAGG e BRAGG, 1913). No caso da aplicação desta fórmula (Equação 12), o valor mais simples ocorre para n igual a unidade:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta, \quad n = 1,2,3 \quad (12)$$

Duas ondas de comprimento de onda definidos, incidentes e em fase atravessam planos atômicos hkl distanciados de d_{hkl} até colidirem com a estrutura eletrônica de um determinado átomo (no centro da figura), sendo difratados de um ângulo θ . O caminho extra percorrido pela onda incidente “2” é maior do que o da primeira onda exatamente como apresentado na Equação 12, ou seja, de um

comprimento de onda a mais: $\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$.

Figura 27 – Diagrama ilustrativo do fenômeno de difração de raios X.



Fonte: CALLISTER, 2016.

A caracterização da estrutura dos depósitos foi analisada a partir de um difratograma obtido através de um difratômetro de Raios X Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV e 40 mA) do Laboratório de Processos & Tecnologia (Protec), associado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia. Foram feitas análises de depósitos na ausência e na presença de várias concentrações do aditivo glicerol, a fim de descobrir se houve ou não alguma alteração na cristalinidade do cobre. As amostras foram analisadas sobre um suporte de alumínio e a faixa do ângulo 2θ utilizada para identificar os picos para todas as análises foi entre 5 e 90° , com taxa de varredura de $0,025^\circ$ por passo, com tempo de contagem de 1 s por passo.

4.12.1 Cálculo do Tamanho dos Cristalitos e a Micro Deformação

De posse dos dados da difração de raios X, a equação de Scherrer (1918) foi utilizada na determinação do tamanho dos cristalitos. Essa equação, em difração de raios X e cristalografia, relaciona o tamanho de partículas submicrométricas em um sólido com o alargamento de um pico num padrão de difração (HAMMOND, 2009). A Equação 13 é definida por:

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

onde: d_{hkl} – é a dimensão média dos domínios ordenados (cristalitos), que pode ser

menor ou igual ao tamanho do cristalito (nm); k – constante de Scherrer, que depende da geometria do cristalito (admitido como 0,9 para cristalitos esféricos); λ – é o comprimento de onda dos raios X; β – largura do pico a meia altura (FWHM); θ – é o ângulo de difração do pico de maior intensidade.

A fórmula de Scherrer considera apenas o efeito do tamanho do cristalito no alargamento do pico do DRX, mas não diz nada sobre as microestruturas da rede, ou seja, sobre a deformação intrínseca que se desenvolve nos nanocristais devido ao defeito pontual, limite de grãos, junção tripla e falhas de empilhamento (NATH *et al.*, 2020). Para se calcular a microdeformação dos cristais através da intensidade dos picos de difração de raio X dos planos cristalinos, o método de Williamson e Hall (1953) leva em consideração a deformação intrínseca juntamente com o tamanho das partículas, onde essa relação pode ser escrita conforme a [Equação 14](#):

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{d} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (14)$$

onde: ε – micro deformação das amostras.

4.12.2 Cálculo do Coeficiente de Textura

A partir da análise dos padrões DRX, podemos obter o coeficiente de textura relativo (T_C). Este método pode ser usado para quantificar grau relativo da orientação preferencial dos planos cristalinos em revestimentos à base de metal eletrodepositados, através da comparação das intensidades dos seus picos (RAMGIR *et al.*, 2006). O T_C para um plano de cristalino (hkl) é definido como:

$$T_C(hkl) = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum I_{(hkl)}/\sum I_{0(hkl)}} \quad (15)$$

onde: $I_{(hkl)}$ – é a intensidade da reflexão de um plano cristalino medido experimentalmente; $I_{0(hkl)}$ – é a intensidade da reflexão para um plano cristalino de uma amostra de cobre padrão (centro internacional para dados de difração - ICDD); n – é o número de picos que a amostra apresenta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à investigação da influência do glicerol nos teores de 0; 0,14; 0,28; 0,42; 0,56 mol·L⁻¹, conforme apresentado na [Tabela 6](#), adicionado ao banho de eletrodeposição de cobre, analisando-se a aderência, eficiência de deposição, resistência a corrosão, caracterização e morfologia dos depósitos.

Além dos ensaios citados no parágrafo anterior, análises de pH e condutividade nos banhos de eletrodeposição foram realizadas para todas as concentrações do glicerol, a fim de conhecer a influência do aditivo nestes dois parâmetros.

5.1 CONDUTIVIDADE E pH DOS BANHOS DE DEPOSIÇÃO

Antes de cada eletrodeposição galvanostática, foram medidos o pH a condutividade dos banhos de deposição de cobre, na ausência e presença do glicerol, na temperatura de 24,7°C, conforme mostra a [Tabela 7](#).

Tabela 7 – Medidas de pH e condutividade dos banhos de eletrodeposição de cobre nas diferentes concentrações de glicerol.

Banho	Concentração de glicerol (mol·L ⁻¹)	pH	Condutividade (mS·cm ⁻¹)
1	0	0,50	364,5
2	0,14	0,60	359,5
3	0,28	0,68	357,5
4	0,42	0,74	354,7
5	0,56	0,80	351,8

Os resultados mostram que com a adição do glicerol promove o aumento do pH, bem como resulta na diminuição da condutividade dos banhos de deposição. O valor do pH é um parâmetro importante na eletrodeposição, pois influencia na concentração dos íons de cobre e no potencial da solução eletrolítica. Grujicic e Pesic (2002), conduziram um estudo mais detalhado sobre o efeito do pH na eletrodeposição do cobre, através de soluções contendo CuSO₄ e ácido sulfúrico variando o pH em 1,0, 2,0 e 3,0. Os resultados da pesquisa mostram que o aumento do pH fará com que o tamanho dos núcleos aumente e a densidade do número de núcleos diminua, pois com aumento do pH, a concentração de H⁺ diminui, o que aumentará a impedância da solução e não é propício à nucleação.

Outro conteúdo também analisado na pesquisa de Grujicic e Pesic (2002) foi o modo como ocorre à nucleação na eletrodeposição de cobre. Quando não possui a

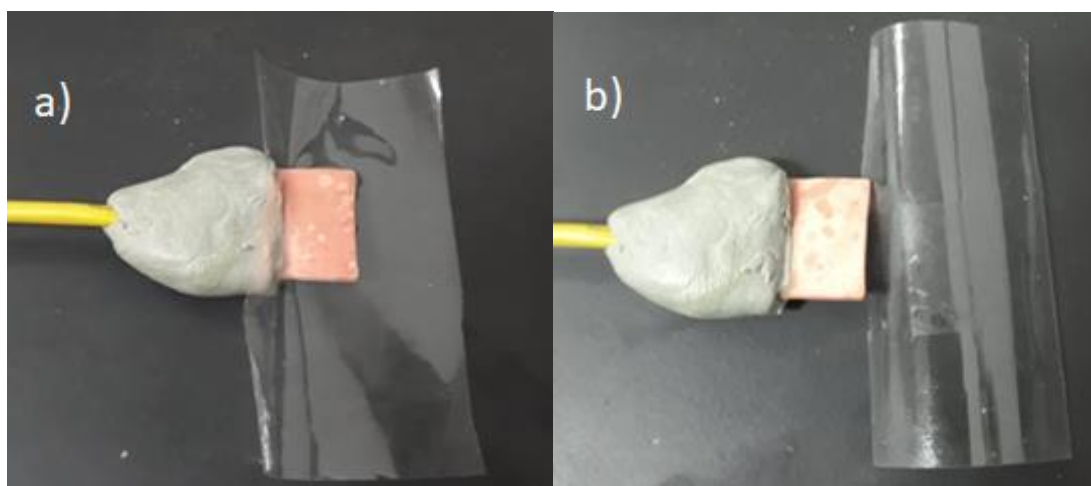
presença do sal Na_2SO_4 na solução, a nucleação é instantânea em $\text{pH} = 1,0$ e o mecanismo de nucleação não pode ser determinado em $\text{pH} = 2,0$ e $3,0$. Já quando Na_2SO_4 está presente, a nucleação está entre instantânea e contínua em $\text{pH} = 1,0$ e $2,0$, e a nucleação contínua em $\text{pH} = 3,0$. Tal evento foi creditado principalmente à concentração total de íons na solução que aumenta após a adição do sulfato de sódio, o que ocasionou a redução da impedância da solução.

Esses resultados indicam, portanto, que o efeito da adição do glicerol apesar de promovido o incremento do valor do pH , não foi suficiente para alcançar valores maiores que iriam modificar os mecanismos da eletrodeposição, pois em nenhum dos banhos contendo glicerol tiveram $\text{pH} < 1,0$. Tal fato corrobora com as observações registradas pelos fabricantes de banhos de cobre comerciais (Anexo B), ao afirmarem que não é necessário um controle mais rígido do pH .

5.2 TESTES DE ADERÊNCIA E ANÁLISES QUALITATIVAS

Após o processo de eletrodeposição, foi efetuado o teste com fita adesiva (Norma ASTM D3359, “*Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*”) para avaliar a aderência, bem como foram observadas as características qualitativas dos revestimentos obtidos nos experimentos, na ausência e na presença do aditivo glicerol. Após a aplicação do teste nos corpos de prova, com espessura de $5\ \mu\text{m}$ dos revestimentos, foi visto não ter ocorrido qualquer destacamento dos depósitos em nenhum dos corpos de prova, conforme demonstrado na [Figura 28](#) (a e b).

Figura 28 – Detalhe da realização do teste de aderência do revestimento de cobre num substrato de aço AISI 1010 a) aplicação da fita adesiva; b) retirada da fita adesiva.



Com relação à análise qualitativa dos filmes da eletrodeposição de cobre, os substratos foram totalmente cobertos, obtidos depósitos na cor laranja avermelhado relativamente uniformes, homogêneos e brilhantes, sem porosidade, na ausência e na presença do aditivo glicerol. Entretanto, também foi constatado que com aumento da concentração de tal aditivo no banho para eletrodeposição de cobre, promovia o aumento do brilho do filme de Cu depositado.

Conclui-se que, os depósitos de cobre mostraram-se satisfatórios na aderência do revestimento no substrato de aço AISI 1010, bem como concentrações do aditivo glicerol promoveu o aumento do brilho para o filme de cobre eletrodepositado. Adicionalmente, pode-se observar uma cobertura completa do aço com o revestimento de cobre eletrodepositado, necessário para sua possível aplicação como revestimento anticorrosivo pelo método de barreira.

5.3 MORFOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE COBRE ANALISADA ATRAVÉS DE MEV

Nas Figuras 29 (a e b) e 30 (a, b, c, d, e, f, g e h) estão representadas as imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando ampliações de 500× e 3000×, do revestimento de cobre na ausência e na presença de diferentes concentrações de glicerol (0; 0,14; 0,28; 0,42; 0,56 mol·L⁻¹), respectivamente, conforme apresentados na Tabela 6. A partir das imagens do MEV mostrados nas Figuras 29 e 30 também foram obtidos os valores do tamanho médio do grão e densidade populacional dos grãos, utilizando o software *ImageJ* os quais estão descritos na Tabela 8.

As micrografias do MEV (Figuras 29 e 30) mostraram presença de grãos arredondados e uniformemente dispostos em toda a superfície. A adição do glicerol não alterou o formato dos grãos, entretanto causou uma diminuição no tamanho médio do grão de aproximadamente 3,2 μm para 2,3 μm. Além disso, a adição do glicerol tornou o revestimento mais uniforme, ocasionando um aumento da densidade populacional dos grãos de cobre de aproximadamente 0,32 grãos/ μm² para 0,61 grãos/ μm², conforme expresso na Tabela 8.

No trabalho apresentado por Cheng *et al.* (2020), a eletrodeposição de ligas ternárias de Cu-Zn-Sn em aço inoxidável a partir de um eletrólito alcalino sem cianeto contendo ácido hidroxietilideno difosfônico (HEDP), foi investigada adição de 0,05

mL·L⁻¹ de glicerol no banho. De acordo com os autores para os revestimentos produzidos pela solução sem aditivos, as superfícies consistiam em grãos com tamanhos de aproximadamente 0,1–0,65 µm. Isso indicava que os grãos contidos no revestimento não eram uniformes em tamanho e a superfície não era plana.

Quando o aditivo mencionado acima foi adicionado à solução de eletrodeposição, os grãos reduziram de tamanho de aproximadamente 0,1–0,2 µm, deixando a superfície lisa e uniforme em comparação à solução sem o aditivo. Isso verificou que o glicerol foi benéfico para a codeposição de Cu – Zn – Sn, sendo creditado o refino dos grãos a hidroxila (OH⁻) contida no aditivo, uma vez que podem complexar com íons metálicos e atuar como agentes complexantes auxiliares.

Observou-se também nas micrografias das [Figuras 29 e 30](#) a ausência de defeitos como valas profundas e cavidades. Esses defeitos são geralmente causados pela presença de bolhas de hidrogênio que permanecem intermitentemente na superfície durante o processo de eletrodeposição (CHANG *et al.*, 2016). Portanto, a ausência desses defeitos mostrou que o desprendimento de hidrogênio durante o processo de deposição não causou a presença dessas bolhas, o que indica que esse processo ocorreu em condições adequadas.

O efeito do refino dos grãos causado pela adição do glicerol em banhos de eletrodeposição também foi verificado na literatura nos trabalhos elaborados por Jesus *et al.* (2019) e Pedroza *et al.* (2012), onde utilizou-se o glicerol nos depósitos de Zn e de Zn-Ni (10%), bem como foi conferido no trabalho publicado por Trost e Pihlar (1992), que realizaram revestimentos de cobre obtidos a partir de banhos alcalinos na ausência e na presença do glicerol.

Geralmente quando ocorrem casos de nivelamento e aumento do brilho nos processos de eletrodeposição, tais fenômenos estão associados ao refinamento dos grãos dos depósitos. As dimensões dos grãos são determinadas pelo número de núcleos que aparecem durante a eletrodeposição dos metais; por isso, o depósito tem uma estrutura de grão mais fina quanto maior for a densidade de grãos (ISA *et al.*, 2017).

Um dos principais fatores responsáveis pelo refinamento dos grãos está relacionado ao mecanismo de nucleação dos cristais. Tal fator sofre influência de aditivos que são adsorvidos na superfície do depósito, e em seguida, bloqueiam os locais ativos para a eletrodeposição, resultando na inibição de cristais, bem como contribuem para a redução do tamanho dos grãos (ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2012).

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam, portanto, que o efeito da adição do glicerol promoveu o refino dos grãos de cobre eletrodepositados, bem como aumentou o brilho do revestimento, em conformidade com os dados obtidos por difratometria de raios X mostrados a seguir, que obteve o tamanho médio dos cristalitos também bastante uniforme. O efeito da elevação da concentração do glicerol no tamanho dos cristalitos e na compacticidade do recobrimento de cobre foi avaliado através dos ensaios de difração de raios X, cujos resultados estão expostos no próximo item.

Tabela 8 – Tamanho médio dos grãos de cobre e da densidade populacional dos grãos na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.

Concentração de glicerol ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Valor médio dos grãos de cobre (μm)	Valor densidade populacional dos grãos de cobre ($\text{grãos}/\mu\text{m}^2$)
0	3,20	0,32
0,14	2,95	0,37
0,28	2,74	0,45
0,42	2,40	0,55
0,56	2,29	0,60

Figura 29 – Morfologia de um eletrodepósito uniforme de cobre sem concentração de glicerol (a) aumento de 500 \times ; (b) aumento de 3000 \times . Grãos apresentaram tamanho médio de 3,0 μm .

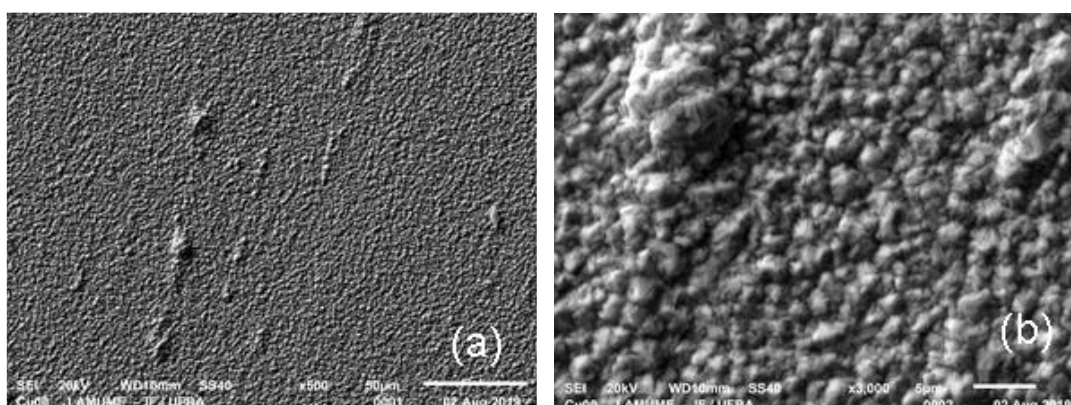
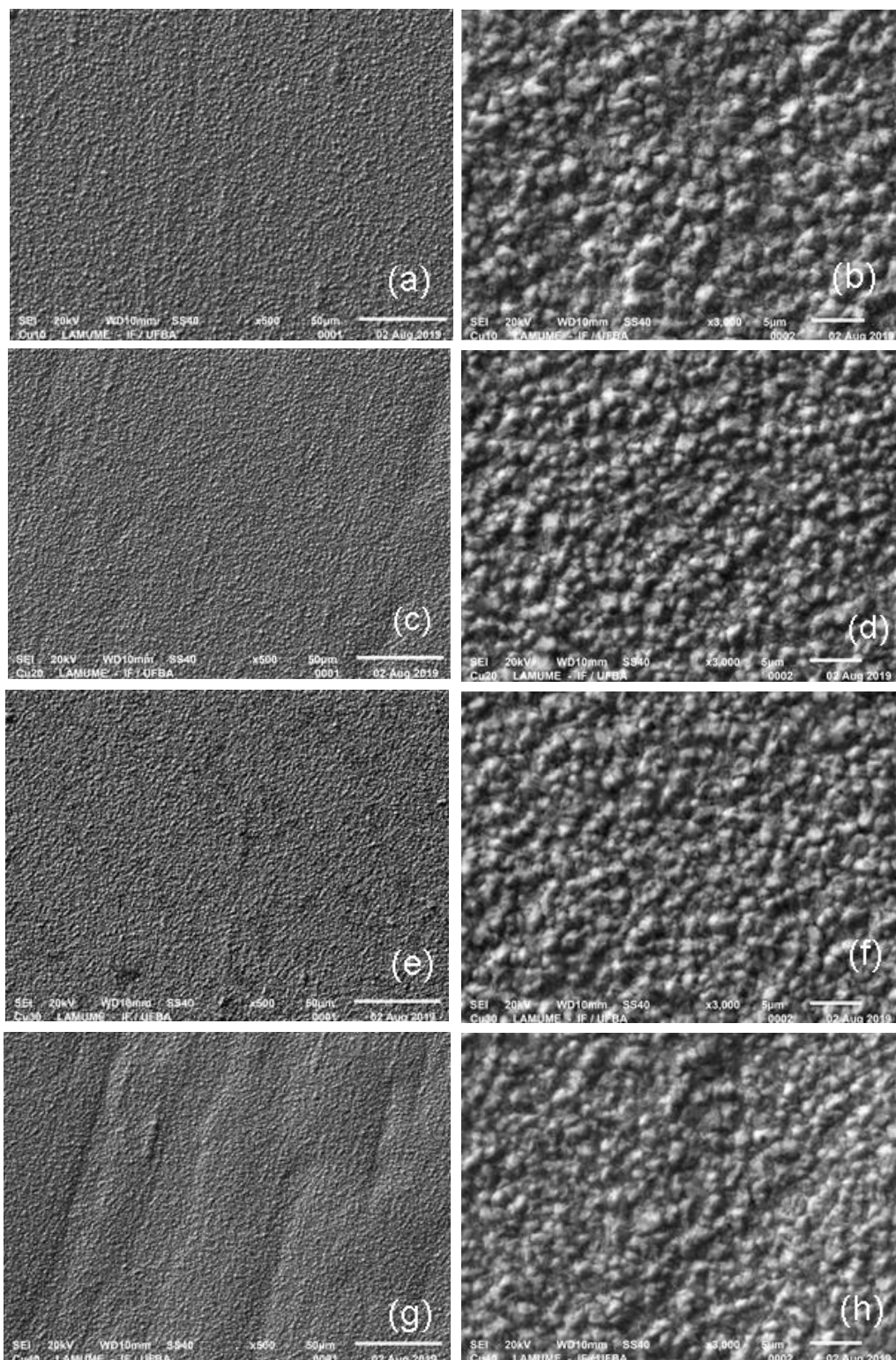


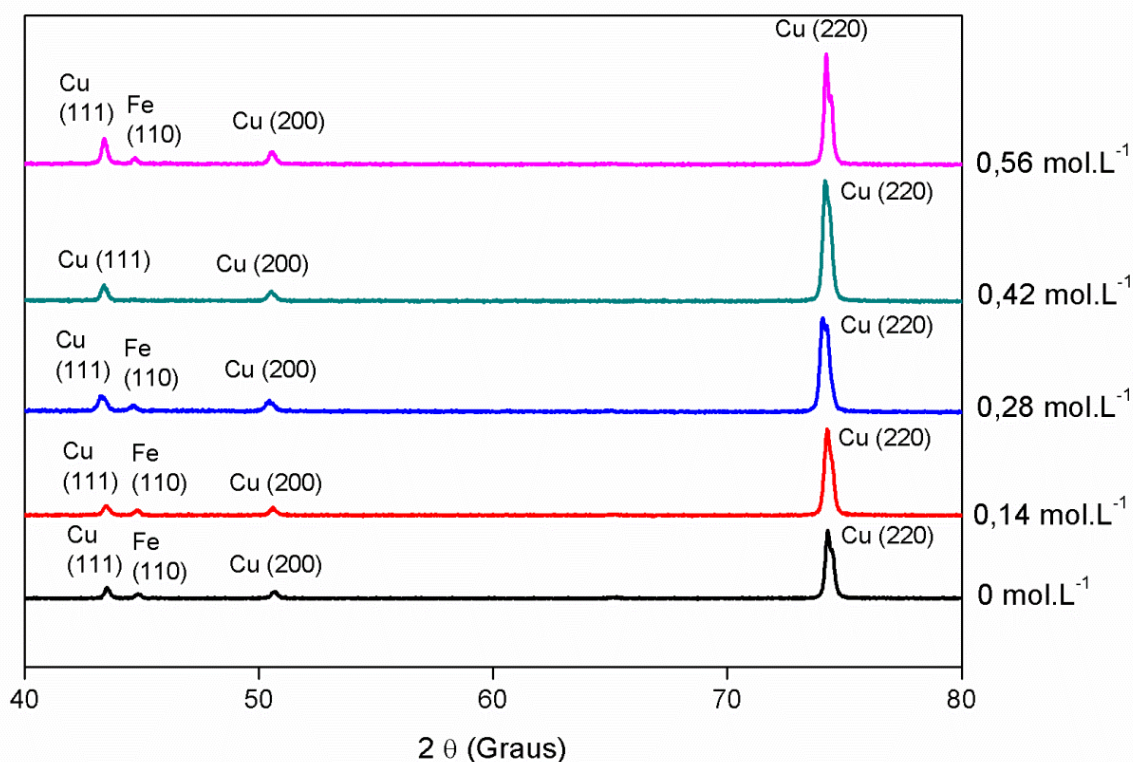
Figura 30 – Morfologia de um eletrodeposição uniforme de cobre nas concentrações de glicerol (a) 0,14 mol L⁻¹ aumento de 500×, (b) 0,14 mol L⁻¹ aumento de 3000×, (c) 0,28 mol L⁻¹ aumento de 500×, (d) 0,28 mol L⁻¹ aumento de 3000×, (e) 0,42 mol L⁻¹ aumento de 500×, (f) 0,42 mol L⁻¹ aumento de 3000×, (g) 0,56 mol L⁻¹ aumento de 500×, (h) 0,56 mol L⁻¹ aumento de 3000×. Grãos apresentaram tamanho médio de 3,0 μm, diminuindo de tamanho na presença do aditivo.



5.4 ANÁLISE DOS DEPÓSITOS DE COBRE ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A [Figura 31](#) mostra os difratogramas de raios X dos depósitos de cobre obtidos na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol (0; 0,14; 0,28; 0,42; e 0,56 mol·L⁻¹), conforme apresentado na [Tabela 6](#). Os difratogramas exibem três picos de difração ($2\theta = 43,40^\circ$; $50,54^\circ$ e $74,23^\circ$) entre os ângulos de 40 e 80° indexados aos planos de difração (111), (200) e (220) do cobre, respectivamente, conforme JCPDS 89-2838 (SWANSON e TATGE, 1951). Esses picos correspondem ao elemento cobre que apresenta a estrutura característica de cúbica de face centrada (CFC). Já o pico ($2\theta = 44,69^\circ$) indexado ao plano de difração (110), corresponde ao elemento ferro no substrato de aço carbono, conforme ICDD 01-087-0721 (OWEN e WILLIAMS, 1954).

Figura 31 – Difratogramas de Raios X do depósito de cobre obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de glicerol. Os índices de Muller (*hkl*) encontram-se indicados para os elementos de maior concentração (ferro e cobre), relacionados ao cartão ICDD (antigo JCPDS) 89-2838.



Nestes difratogramas observa-se a presença de picos de difração característicos da estrutura cristalina. Mesmo após a adição do glicerol ao banho de

eletrodeposição de cobre, os picos indicaram que a estrutura cristalina do revestimento de cobre foi mantida. Este fato mostra que a elevação do teor de carbono no recobrimento resultante da adição do glicerol não foi suficiente para causar a amorfização da estrutura dos depósitos de cobre. No entanto, pequenos picos característicos foram observados para ângulos 2θ entre aproximadamente 15° e 21° (não mostrados na [Figura 31](#)), que podem ser atribuídos a fase glicerol de planos (hkl) iguais a (110) e (111), respectivamente. Kusakawa *et al.* (2013) estabeleceram o estudo mais recente de cristalização de glicerol, obtendo um arquivo de informação cristalográfica (CIF, de “*Crystallographic Information File*”) de cristais em baixíssimas temperaturas, próximas de -130°C . Nestas condições foram realizados cálculos que permitiram descobrir os primeiros picos de difração em ângulos 2θ iguais a $15,433^\circ$ (110) e $21,01^\circ$ (111).

De acordo com a [Figura 31](#) o revestimento de cobre depositado na ausência e na presença do glicerol tem como orientação preferencial o plano (220) e orientação menor nos planos (200) e (111). Além disso, mostra que com a adição do glicerol a intensidade dos picos aumentou com o incremento da concentração do aditivo. No entanto, no trabalho publicado por HU *et al.* (2018) foi encontrado que a adição de $0,04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicerol no banho alcalino de eletrodeposição do cobre a base de pirofosfato, alterou a orientação preferencial do plano (220) para o plano (111).

Na pesquisa realizada por Sekar *et al.* (2015), em um banho alcalino de cobre complexado com glicerol, foi averiguado que o revestimento depositado tem o plano (111) como orientação preferencial, a qual não foi alterada com a adição de aditivos como gelatina, anisaldeído, imidazol e peptona. Esses resultados mostram, portanto, que a textura cristalográfica do revestimento de cobre depende da composição do banho e das condições da eletrodeposição, como a densidade de corrente de deposição.

Com o objetivo de esclarecer as relações entre a orientação preferencial do revestimento de cobre e a adição do glicerol, foi determinado o coeficiente de textura, T_c , dos planos do revestimento de cobre conforme definido pela [Equação 15](#), sendo os resultados mostrados na [Tabela 9](#). Foi proposto por Mahalingam *et al.* (2007) que o coeficiente de textura é aproximadamente igual à unidade para a amostra em pó distribuída aleatoriamente, enquanto T_c é maior que a unidade para o plano (hkl) preferencialmente orientado. Portanto, os valores de T_c na [Tabela 9](#) confirmam o

plano (220) como o plano de orientação principal independente da adição do glicerol.

O maior valor do coeficiente de textura ($T_c(220) > 1$) confirma a elevada cristalinidade do filme de cobre (HAMID e AAL, 2009). A diminuição do T_c com a adição de $0,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicerol pode estar relacionada com diminuição da cristalinidade do depósito causada pela elevação do teor de carbono. No entanto, como pode ser observado através da [Tabela 9](#), não há uma tendência clara de como a adição do glicerol afeta T_c .

Tabela 9 – Coeficiente de textura do revestimento de cobre, na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol, conforme definido pela [Equação 15](#).

Plano Cristalográfico (<i>hkl</i>)	T_c sem glicerol	T_c com $0,14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ glicerol	T_c com $0,28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ glicerol	T_c com $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ glicerol	T_c com $0,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ glicerol
111	0,180	0,132	0,178	0,145	0,254
200	0,274	0,229	0,272	0,210	0,307
220	8,166	8,587	8,056	8,615	7,688
311	0,390	0,357	0,529	0,295	0,351

A partir dos difratogramas mostrados na [Figura 31](#) também foram obtidos os valores do tamanho médio dos cristalitos, utilizando a equação de Scherrer ([Equação 13](#)) (SCHERRER, 1918), bem como os valores de microdeformação, determinado pela fórmula de Williamson-Hall ([Equação 14](#)) (WILLIAMSON E HALL, 1953), os quais estão descritos na [Tabela 10](#).

Em pesquisas realizadas por Sekar *et al.* (2015), onde foram feitas eletrodeposições de cobre a partir de eletrólitos não cianetos utilizando glicerol como agente complexante em meio alcalino na presença de gelatina, anisaldeído, imidazol e peptona como aditivos. Os pesquisadores encontram valores dos cristalitos variando entre 25,59 e 32,06 nm, algo muito semelhante ao presente trabalho, mostrando consistência dos dados apresentados.

Para saber se a microdeformação dos depósitos de cobre obtidos na ausência e na presença do aditivo glicerol, é de tração ou de compressão, foi definido o gráfico mostrado na [Figura 32](#), utilizando o método de Williamson-Hall, considerando $4\text{sen}\theta$ no eixo x (abscissa) e $\beta_{hkl}\text{cos}\theta$ no eixo y (ordenada) (MOTE *et al.*, 2012).

Os resultados listados na [Tabela 10](#) mostram que o tamanho dos cristalitos de cobre diminuiu, enquanto que a microdeformação aumentou com a adição do glicerol, sendo o efeito mais significativo com a elevação da concentração do glicerol. Pode-se afirmar a existência de alguma relação entre o tamanho dos cristalitos

apresentados na [Tabela 10](#) com o tamanho dos grãos apresentados nas micrografias obtidas por MEV: a diferença de tamanho, da ordem de centena, pode implicar que existem em média por volta de cem cristalitos em cada grão.

Adicionalmente, a inclinação do gráfico Williamson-Hall pode ser positiva, negativa ou horizontal, o que reflete a natureza da deformação. A inclinação positiva indica uma tração da rede, enquanto a inclinação negativa indica uma compressão da rede, mas a inclinação horizontal indica um cristal livre de qualquer microdeformação (YUSOFF *et al.*, 2017; SARKAR e DAS, 2018). Portanto, a [Figura 32](#) indica que a natureza da deformação presente nos depósitos de cobre tanto na ausência como na presença do glicerol é de tração.

O refino dos cristalitos causado pela adição do glicerol, como visto na [Tabela 10](#), reduziu em até 28% o tamanho dos cristalitos eletrodepositados de cobre, indicando que esse aditivo foi adsorvido no revestimento de cobre. A adsorção do aditivo bloqueia os sítios ativos para a eletrodeposição do cobre, reduzindo assim a área na qual ocorre a nucleação do revestimento, com o consequente aumento da densidade dos sítios de nucleação.

O bloqueio dos sítios ativos para a eletrodeposição do cobre resultou na inibição do crescimento dos cristais proporcionado assim no refino de grãos do revestimento (GU *et al.*, 2006). Outro efeito proveniente do bloqueio dos sítios ativos foi um maior nivelamento do revestimento e, conseqüentemente, na redução da rugosidade (QUINET *et al.*, 2009).

Diferentemente dos resultados obtidos no presente trabalho, a pesquisa realizada por HU *et al.* (2018) no banho alcalino a base de pirofosfato, a adição do glicerol implicou na elevação do tamanho dos grãos cristalinos e na diminuição dos valores de microdeformação do revestimento de cobre, indicando que nessas condições não ocorreu o bloqueio dos sítios ativos de eletrodeposição do cobre pelo glicerol.

De acordo com Gürbüz *et al.* (2018) o tamanho médio dos cristalitos e a microdeformação possui uma relação inversa, ou seja, o aumento de um conseqüentemente está alinhado com a diminuição do outro. Outro aspecto destacado no trabalho de Akl *et al.* (2021) é que o aumento da microdeformação acontece devido ao aumento do grau de orientação preferencial microestrutural, fato este que ocorreu no presente trabalho, com o aumento do pico no plano (220) com a presença do glicerol na concentração de $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Em pesquisa realizada por Mishra e Balasubramaniam (2004), onde a adição da sacarina no banho de deposição elevou a resistência à corrosão do depósito de Ni, esse efeito foi atribuído ao aumento da deformação de compressão causado pela adição desse aditivo. A elevação da resistência à corrosão de um material devido à deformação de natureza compressiva, segundo Montero-Ocampo e Veleza (2002), foi atribuída à remoção de micro-cavidades ou de poros com a aplicação da tensão de compressão.

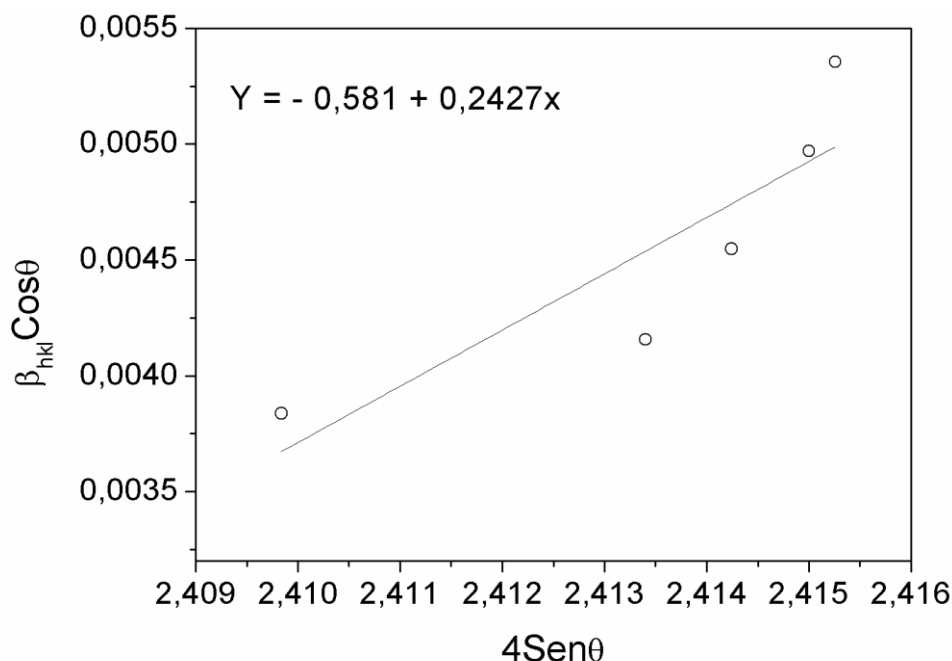
Com relação à elevação da microdeformação de tração dos depósitos de cobre causada pela adição do glicerol, a partir de certo teor do aditivo pode ocasionar um aumento muito grande da microdeformação de tração, que como consequência pode causar microfissuras que prejudicam o revestimento como o aumento da rugosidade e diminuição da resistência à corrosão (PELLICER *et al.*, 2011). No entanto, não está claro como a elevação da microdeformação de tração pode afetar a resistência a corrosão do depósito de cobre analisada na presente pesquisa, sendo necessária a realização de medidas complementares num futuro trabalho, como por exemplo, medidas de porosidade.

Desse modo, para obtenção de maiores esclarecimentos com relação à influência do aumento da microdeformação de tração, nos capítulos seguintes do presente trabalho, foram estudados a influência da adição do glicerol na rugosidade superficial, na eficiência de deposição galvanostática e na resistência à corrosão dos depósitos de cobre.

Tabela 10 – Tamanho médio dos cristalitos de cobre e da microdeformação na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.

Concentração de glicerol (mol·L ⁻¹)	Valor médio dos cristalitos de cobre (nm)	Valor microdeformação dos cristalitos de cobre (%)
0	35,31	0,16
0,14	32,60	0,17
0,28	29,79	0,19
0,42	27,26	0,21
0,56	25,30	0,22

Figura 32 – Gráfico de Williamson-Hall usado para analisar a natureza da deformação dos depósitos de cobre na ausência e na presença do glicerol.



5.5 MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DOS DEPÓSITOS DE COBRE ATRAVÉS DO LSCM

Nas Figuras 33 e 34 (a, b, c, d, e) mostra as imagens topográficas obtidas através de Microscopia confocal de varredura a laser (LSCM em inglês), utilizando o campo de observação da medição de $256 \mu\text{m} \times 256 \mu\text{m}$, do revestimento de cobre na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol (0; 0,14; 0,28; 0,42; e $0,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), conforme apresentado na Tabela 6. Inicialmente, foi realizada a análise qualitativa da rugosidade superficial dos depósitos de cobre, através da comparação das Figuras 33 e 34. Com objetivo de mostrar a diferença superficial entre uma eletrodeposição realizada utilizando os parâmetros corretos, com outra onde não foram seguidos os princípios de Lei de Faraday (FARADAY, 1834), a deposição da Figura 33 foi realizada com a densidade de corrente de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sem a presença do aditivo glicerol, enquanto a Figura 34 os depósitos foram obtidos com densidade de corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, conforme descrito no capítulo 4.5 deste trabalho. Como pode ser verificado na comparação, a Figura 34 (a, b, c, d, e) possuem uma rugosidade superficial mais lisa e mais homogênea, mostrando que densidade de corrente adequada é um parâmetro muito importante para obtenção de revestimentos de boa qualidade.

A análise quantitativa da rugosidade do filme de cobre e das propriedades do

grão pode ser extraída das imagens do LSCM ([Figuras 34](#)), por meio da utilização dos parâmetros com foco na altura (deslocamento) da área de avaliação, sendo eles: Média aritmética da rugosidade (S_a) que tem sido usado para quantificar a rugosidade da superfície por vários pesquisadores em diversas áreas da ciência e da tecnologia (WANG *et al.*, 2017; JANISZEWSKA-OLSZOWSKA *et al.*, 2016; PARK *et al.*, 2015; MIRANDA *et al.*, 2015), bem como o desvio médio quadrático da rugosidade (S_q), a altura máxima do pico (S_p), a altura máxima do poço (S_v) que ilustram a magnitude das diferenças estruturais do revestimento resultados da adição do glicerol, os quais estão descritos na [Tabela 11](#).

Quando observados os resultados listados na [Tabela 11](#), pode-se verificar que os valores de S_a diminuíram com o aumento da concentração de glicerol até $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. No entanto para concentração $0,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ o valor da rugosidade tornou a aumentar. Ao analisar os resultados dos demais parâmetros de rugosidade contidos na [Tabela 11](#), foi verificado que o S_q , S_p , e S_v seguiram a mesma tendência do S_a , ou seja, logo após a concentração de $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do glicerol a rugosidade volta a aumentar.

No trabalho apresentado por Han *et al.* (2014), que realizou a eletrodeposição potencioestática de sulfato de cobre num substrato de ouro policristalino utilizando o aditivo orgânico malaquita verde (MG em inglês), os autores reportaram que os filmes de Cu tiveram a rugosidade superficial reduzida, sendo esse efeito creditado ao refino dos grãos devido a presença do aditivo.

Em pesquisas realizadas por Carvalho *et al.* (2016), onde foram feitas eletrodeposições de ligas ternárias de Cu – Sn – Zn no aço AISI 1010 a partir de um banho ácido, contendo nitrilotriacético trissódico (NTA) como a gente complexante, os pesquisadores observaram que a rugosidade superficial diminuiu e o comportamento oposto foi relatado quando utilizaram o EDTA na complexação.

Existem diferentes maneiras de reduzir a rugosidade superficial de eletrodepósitos de cobre. Um modo se dá pelo controle adequado do transporte de íons para superfícies de deposição. Outra forma de reduzir a rugosidade ocorre ao utilizar compostos orgânicos que promovem o refino dos grãos, sendo este o método utilizado com mais frequência (RODCHANAROWAN *et al.*, 2012).

Muitos pesquisadores vêm buscando entender o mecanismo pelo qual os aditivos orgânicos modificam a morfologia durante a eletrodeposição. Free *et al.* (2006) relataram que os compostos orgânicos atuam como agentes bloqueadores nas

reações eletroquímicas que resultam em densidade de nucleação mais alta, o que leva à formação de partículas menores. Já no trabalho desenvolvido por Im e Kim (2013), estes afirmaram que a presença do aditivo diminuiu a presença de moléculas de H^+ aderidas na superfície do catodo, promovendo a diminuição da porosidade e aspereza do revestimento.

Como visto no Capítulo 5.4 deste trabalho, o efeito da adição do glicerol promoveu o refino dos grãos de cobre eletrodepositados, bem como aumentou o brilho e homogeneização do revestimento. De acordo com os resultados mostrados na [Tabela 11](#) a adição do glicerol também resultou na diminuição da rugosidade superficial dos filmes de cobre para as amostras contendo o aditivo na concentração de até $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

No entanto, a presença do glicerol desencadeou outro efeito que foi o aumento da microdeformação de tração, que com maiores teores do aditivo orgânico, pode ter alcançado um nível suficiente para causar microfissuras no depósito de cobre que resultaram no aumento da rugosidade, como pode ser visto na [Tabela 11](#) para a amostra contendo $0,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do glicerol. Essas microfissuras não foram detectadas pelo MEV, entretanto em trabalhos futuros serão realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para detectar a existência dessas discontinuidades nos revestimentos de cobre eletrodepositados.

Tabela 11 – Parâmetros de altura para medição da rugosidade superficial dos filmes de cobre na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.

Concentração de glicerol ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	S_a (μm)	S_q (μm)	S_p (μm)	S_v (μm)
0	0,946	1,235	9,090	4,566
0,14	0,569	0,699	4,290	2,874
0,28	0,405	0,510	2,721	1,747
0,42	0,255	0,334	1,606	0,783
0,56	0,506	0,629	2,361	1,999

Figura 33 – Imagens obtidas pelo microscópio confocal, no campo de observação da medição de $256 \mu\text{m} \times 256 \mu\text{m}$, da topografia superficial dos eletrodepósitos de cobre obtidos com a densidade de corrente de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sem a presença do aditivo glicerol

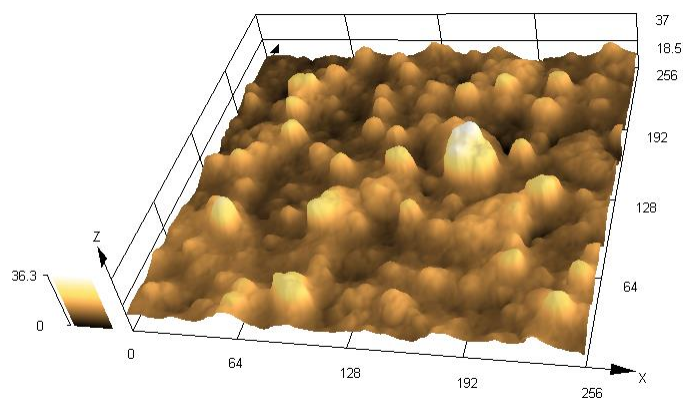
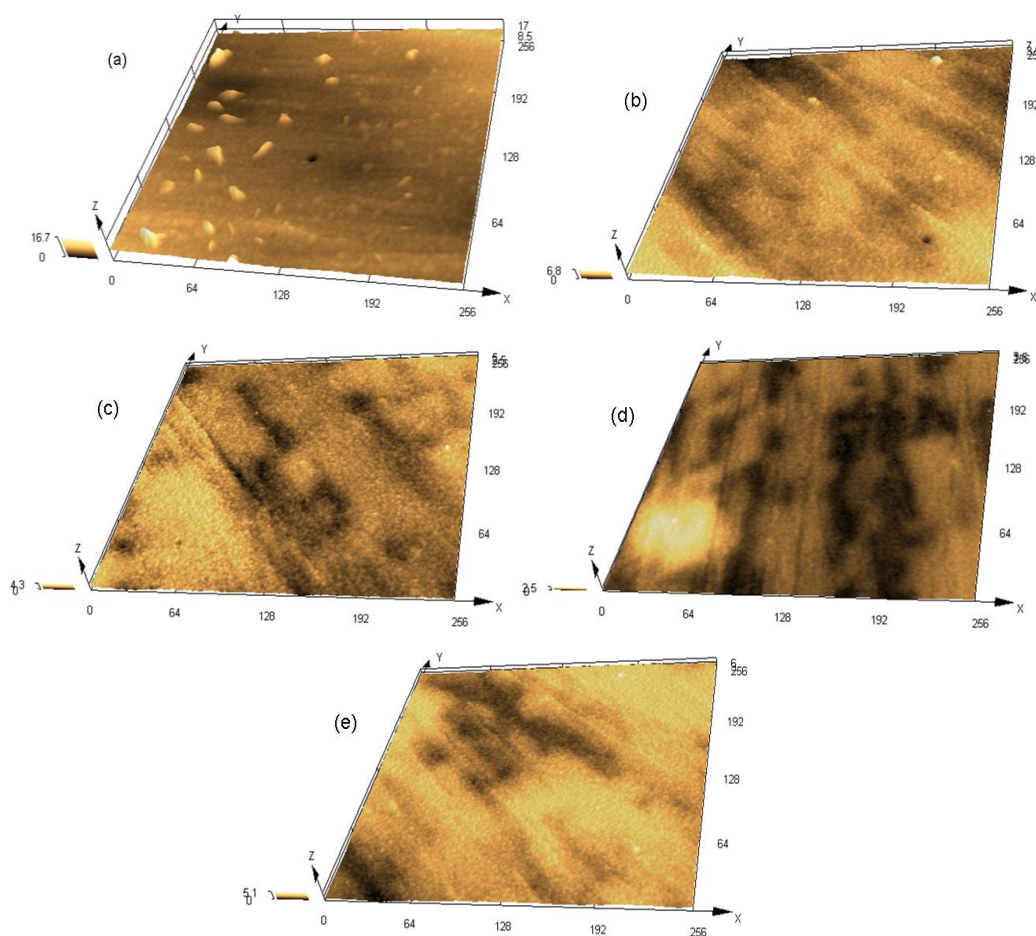


Figura 34 – Imagens obtidas pelo microscópio confocal, no campo de observação da medição de $256 \mu\text{m} \times 256 \mu\text{m}$, da topografia superficial dos eletrodepósitos de cobre nas concentrações de glicerol (a) 0 mol L^{-1} , (b) $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, (c) $0,28 \text{ mol L}^{-1}$, (d) $0,42 \text{ mol L}^{-1}$.



5.6 EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA DO COBRE

Na [Tabela 12](#) estão apresentadas as medidas de eficiência, na ausência e na presença de cada teor de glicerol no banho de cobre, e os respectivos valores máximo, mínimo e médio (valores obtidos em triplicata) para cada uma das soluções estudadas. Adicionalmente, também estão apresentados na [Tabela 12](#) os valores referentes ao consumo de energia (valores médios) do processo de eletrodeposição galvanostática, na ausência e na presença de diferentes concentrações de glicerol.

Tabela 12 – Eficiência e consumo de energia do processo de deposição galvanostática do cobre, na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.

Concentração de glicerol (mol·L ⁻¹)	Eficiência (%)			Consumo de energia (KWH·TON ⁻¹)
	Mín.	Máx.	Média	
0	91,3	92,8	92,0	21739,13
0,14	93,2	94,6	93,7	21344,72
0,28	93,4	95,0	94,4	21186,44
0,42	94,2	95,6	95,0	21052,63
0,56	91,5	92,9	92,2	21691,97

Por meio da [Tabela 12](#) pode-se constatar que a eficiência da deposição galvanostática no banho de cobre, na maioria das concentrações analisadas, aumentou com o acréscimo da concentração de glicerol no banho, em comparação com a eficiência de corrente de deposição sem o aditivo. No entanto, após ser atingido o valor mais alto da eficiência de deposição para amostra com concentração de 0,42 mol·L⁻¹ do aditivo glicerol, ocorreu um decréscimo da percentagem de eficiência de deposição para amostra que possuía a concentração de 0,56 mol·L⁻¹, assumindo praticamente o mesmo valor da amostra sem o aditivo glicerol. Tal fato sugere a existência de uma concentração ótima de glicerol na qual a eficiência da corrente de deposição do cobre no substrato de aço é máxima.

A elevação da eficiência da corrente de deposição é um fator importante na redução dos custos de um processo industrial de eletrodeposição, principalmente em relação ao consumo de energia, pois quanto mais eficiente se demonstrar ser o processo, menor energia será empregue nele. Como pode ser visto na [Tabela 12](#), o revestimento com o aditivo glicerol na concentração de 0,42 mol·L⁻¹ apresentou o menor consumo energético no processo de eletrodeposição.

A elevação da eficiência da corrente de deposição causada pela adição do glicerol, também tem sido constatada na deposição de revestimentos de Zn-Ni (PEDROZA *et al.*, 2012), e de Ni (COSTA, 2020). No entanto, tem sido encontrado que na deposição do Zn a partir de um banho ácido (JESUS *et al.*, 2019) e do cobre a partir de banho a base de pirofosfato (HU *et al.*, 2018) a adição do glicerol diminuiu a eficiência da deposição. Esses resultados mostraram, portanto, que o efeito do glicerol na eficiência da corrente de deposição depende da natureza do banho de deposição.

O efeito da adição do aditivo na eficiência da deposição galvanostática tem sido relacionado a vários fatores tais como: reação de evolução do hidrogênio, viscosidade do banho de deposição, complexação dos íons metálicos, potencial no qual a deposição ocorre, e adsorção do glicerol na superfície do cátodo. A diminuição da condutividade elétrica do banho de deposição com a adição do glicerol como observado através da [Tabela 12](#), tende a inibir o transporte de massa dos íons Cu^{+2} , o que favorece a diminuição da eficiência da corrente de deposição. Portanto, no presente trabalho, a elevação da eficiência de corrente causada pela adição do glicerol indica que outro fator predominou sobre o efeito do glicerol na diminuição da condutividade elétrica.

A reação de evolução do hidrogênio ocorre simultaneamente com a reação de redução de cobre e, portanto, a inibição da reação de evolução do hidrogênio favorece a elevação da eficiência de corrente de deposição. Foi reportado por Oliveira *et al.* (2006) que a adição do glicerol no banho de deposição do níquel elevou a eficiência de deposição através da inibição da evolução do hidrogênio no substrato de platina. Esse comportamento foi atribuído a reação do glicerol com o ácido bórico, formando um complexo bórico-poliálcool na superfície do substrato de platina (Pt), diminuindo assim a área ativa de adsorção de hidrogênio e conseqüentemente sua evolução.

No entanto, como visto anteriormente (HU *et al.*, 2018) a adição do glicerol num banho a base de pirofosfato, apesar de inibir a evolução do hidrogênio, diminuiu a eficiência de deposição do cobre. A inibição da reação de evolução de hidrogênio causada pela adição do glicerol pode estar relacionada com a diminuição de defeitos presentes no depósito de cobre, como ranhuras e cavidades. Considerando que os íons H^+ provavelmente se alojam nesses defeitos, a diminuição destes devido à presença do glicerol, resultou na inibição da reação de evolução de hidrogênio, e conseqüentemente, na elevação da eficiência de deposição.

No presente trabalho, é possível que a adição do glicerol ao banho para eletrodeposição de cobre tenha proporcionado o nível de inibição da evolução de hidrogênio suficiente para elevar a eficiência da corrente de deposição. Já a diminuição de defeitos no depósito de cobre devido à adição do glicerol pode ser constatada através das micrografias de MEV que indicam a formação de um depósito mais uniforme e compacto com a presença desse aditivo.

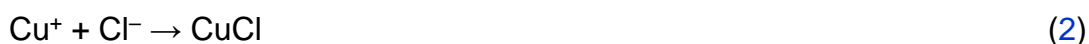
5.7 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com ensaios que avaliaram a resistência à corrosão dos eletrodepósitos de cobre. Primeiramente são abordados os ensaios de perda de massa e em seguida são apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos método de extrapolação da reta de Tafel e resistência à polarização linear. Nestes ensaios, o substrato de aço AISI 1010 revestido com cobre foi colocado em solução contendo reagentes químicos, com o objetivo de simular a interação com meio corrosivo, se aproximando das adversidades encontradas na natureza.

5.7.1 Ensaio Perda de massa

O efeito da adição do glicerol na resistência à corrosão dos depósitos de cobre foi avaliado em função do tempo, através de ensaios de perda de massa, permitindo assim a obtenção da taxa de corrosão. Desta forma foi possível analisar não somente o comportamento da perda de massa com a adição do glicerol ao banho de eletrodeposição, mas também, se o comportamento da perda de massa, em função do tempo, segue algum padrão (linear, exponencial e etc.).

Para simular o meio corrosivo, foi utilizada uma solução de NaCl, pois a água do mar tem sido amplamente utilizada nas cidades costeiras e nas indústrias, pois é um recurso natural inesgotável no mundo e alivia com isso a escassez de recursos hídricos potáveis (KHALED, 2011). Em sua composição possui grandes quantidades de substâncias químicas, principalmente, composto contendo cloreto. As reações de dissolução do cobre em solução de cloreto podem ser vistas abaixo (LI *et al.*, 2011):





Inicialmente, as amostras (sem e com concentrações do aditivo glicerol) foram submetidas a uma solução com concentração de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl, durante os períodos de 12 h, 24 h e 48 h, separadamente, para avaliação da taxa de corrosão. Entretanto, não foi constatado nenhuma redução de massa significativa (diferente da taxa de incerteza da balança), em nenhuma das amostras imersas para qualquer intervalo de tempo.

Em seguida, as amostras foram imersas numa solução de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl, mantendo o mesmo período de exposição de 12 h, 24 h e 48 h. Nesta condição, houve apenas perda de massa das amostras de 48 h. Porém, a redução de massa não possuía diferença entre as distintas amostras com concentrações diversas do aditivo glicerol. Tal acontecimento mostra o quanto é difícil o cobre sofrer reações de corrosão, portanto, foi comprovado ser um excelente material para ser utilizado na proteção anticorrosiva, fato esse já apresentado na Seção 3.8 deste trabalho.

Por fim, as amostras, na ausência e na presença do aditivo glicerol, foram imersas numa solução contendo $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl, sendo conservado o mesmo período de exposição de 12 h, 24 h e 48 h. Para tal condição, as amostras submetidas ao tempo de 12 h de imersão, tiveram perda de massa, mas não apresentaram valores distintos para as amostras com diferentes concentrações do aditivo glicerol. Já as amostras submetidas ao tempo de 48 h de imersão em solução corrosiva, apresentaram situação contrária ao do período de 12 h, ou seja, ao invés de acontecer à perda de massa das amostras, foi constatado ganho.

Estes diferentes resultados obtidos em relação a variação do tempo de exposição das amostras a solução salina de NaCl, pode ser explicado com base nas diferentes capacidades de formação do filme de óxido de superfície nas diferentes soluções, que não foi possível ser removido após a lavagem.

Na água do mar, uma fina película de cuprita (Cu_2O) e clinoatacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})\cdot 3\text{Cl}$) pode se formar na superfície do cobre (REVIE, 2000). Cu_2O é um semiconductor do tipo que pode proteger o cobre de mais corrosão, uma vez que íons e elétrons de cobre têm dificuldade de migrar através do filme de óxido de Cu_2O

(DAVIS, 2001). Como resultado, portando, o cobre formou um filme passivo em sua superfície.

Eventualmente, as amostras submetidas ao tempo de 24 h de imersão foram as que produziram os melhores resultados, demonstrados na [Figura 35](#). Nesta figura estão representados os valores médios, mínimos e máximos de perda de massa obtidos para cada composição analisada. Já na [Figura 36](#) (a e b) mostra detalhe do corpo de prova após ter sido retirado da solução de 2 M de NaCl no tempo de 24 h.

Figura 35 – Taxa de corrosão do revestimento de cobre imerso em 2 M de NaCl no tempo de 24 h, em função das concentrações de glicerol.

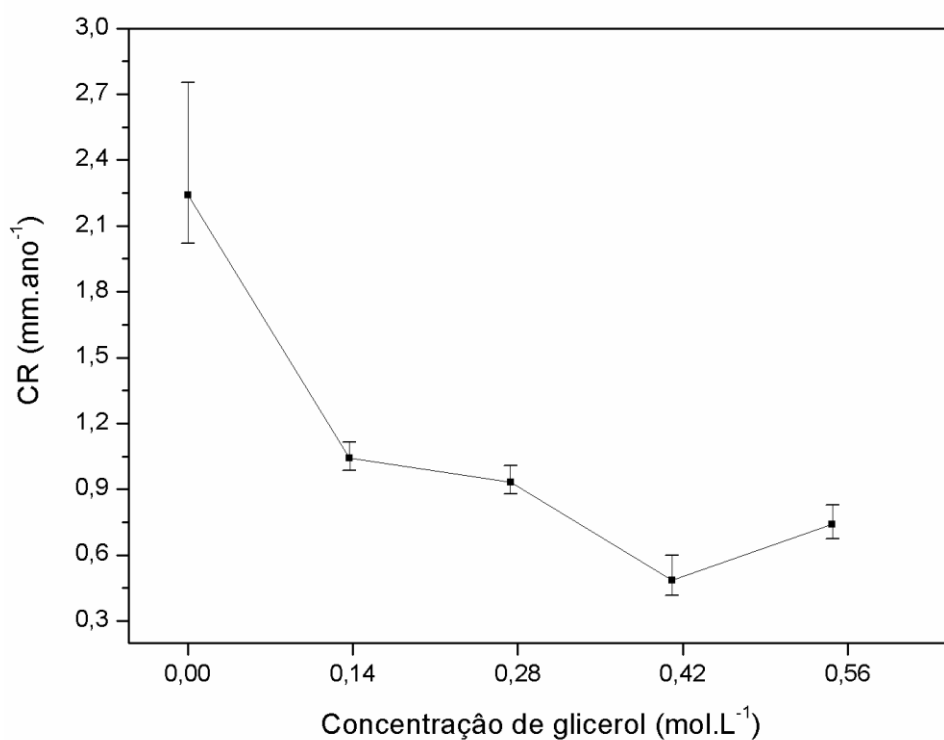
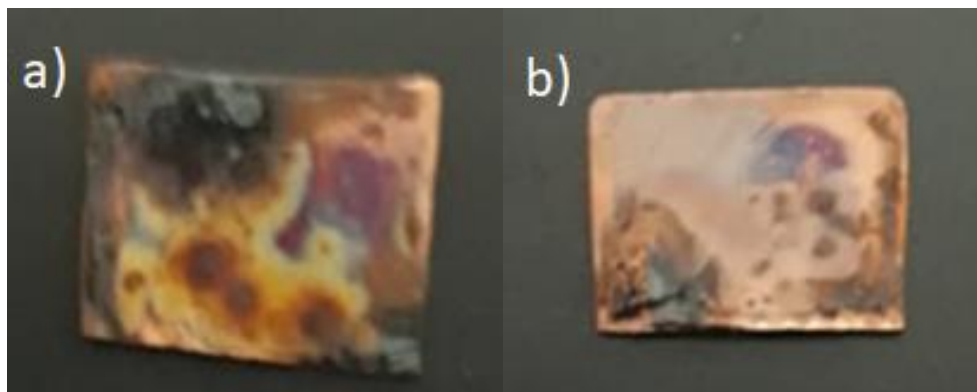


Figura 36 – Detalhe do corpo de prova após ter sido retirado da solução de 2 M de NaCl no tempo de 24 h. a) na ausência do glicerol; b) na presença do glicerol



Os resultados encontrados na [Figura 35](#) demonstraram que a taxa de corrosão diminuiu com o acréscimo da concentração de glicerol no banho, em comparação com a taxa de corrosão obtido com o revestimento sem o aditivo. Entretanto, entre as concentrações de 0,42 e 0,56 mol·L⁻¹, a taxa de corrosão voltou a crescer novamente, mas continuou ficando abaixo do valor obtido pela amostra sem a presença do glicerol. Os resultados ilustrados na [Figura 35](#) mostram, portanto, que há uma concentração ótima de glicerol, na qual a resistência à corrosão do depósito de cobre é máxima.

5.7.2 Ensaios Eletroquímicos

Foram realizados ensaios eletroquímicos no potenciostato para avaliar o efeito da adição do glicerol no banho de eletrodeposição de cobre, sobre a resistência à corrosão dos depósitos em soluções corrosivas. Para comparar os resultados deste tópico com os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, foi utilizada a mesma concentração para solução corrosiva de 2 M de NaCl.

Na [Figura 37](#) estão representadas curvas de polarização potenciodinâmica típica na solução 2 M de NaCl dos depósitos de cobre obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de glicerol. Na [Tabela 13](#) estão descritos os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) obtidos a partir dessas curvas. Geralmente os eletrodos com maior E_{corr} apresentam maior resistência à corrosão, no entanto, a [Tabela 13](#) mostra que o revestimento obtido na ausência do glicerol não é o que exibe menor E_{corr} , embora de acordo com os ensaios de perda de massa apresente uma resistência a corrosão inferior à dos depósitos contendo glicerol.

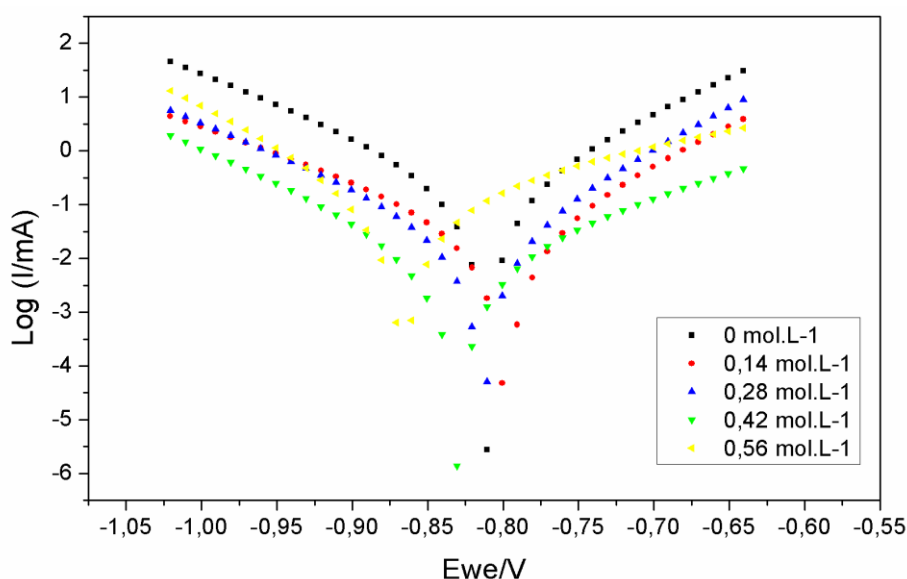
Comportamento semelhante também foi encontrado por Guy *et al.* (2012) para um elétrodo de cobre, sendo constatado que na ausência de aditivos orgânicos o elétrodo apresentou maior E_{corr} , embora na presença desses aditivos a resistência à corrosão tenha sido superior. Esses resultados estão coerentes com o fato de que para certos sistemas é necessário que a amostra fique certo tempo de repouso no eletrólito para o potencial se estabilizar, o que não ocorreu nas condições nas quais as curvas foram obtidas.

A Figura 37 mostra que a curva correspondente ao revestimento de cobre obtido na ausência do glicerol exibiu uma maior densidade de corrente na região anódica, e o depósito obtido na presença de $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ exibiu uma menor densidade de corrente. Essas observações, portanto, está coerente com os ensaios de perda de massa que indicam a menor resistência a corrosão dessa amostra.

Tabela 13 – Potencial de corrosão do processo de deposição galvanostática do cobre, na ausência e presença de diferentes concentrações de glicerol.

Concentração de glicerol ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	E_{corr} (mV)		
	Mín.	Máx.	Média
0	- 880,97	- 706,05	- 799,34
0,14	- 798,43	- 796,69	- 797,45
0,28	- 815,12	- 795,95	- 804,78
0,42	- 900,46	- 652,42	- 772,07
0,56	- 964,38	- 949,34	- 957,42

Figura 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica na solução 2 M de NaCl de depósitos de cobre obtido na ausência e na presença de diferentes concentrações de glicerol.



Nas Figuras 38 e 39 são apresentados os gráficos de corrente da corrosão (i_{corr}) e da resistência a polarização (R_p), respectivamente, onde são expostos os valores mínimos, médios e máximos, na ausência e na presença de diferentes concentrações do aditivo glicerol, adicionado aos banhos para revestimento de cobre.

Figura 38 – Variação da corrente de corrosão dos depósitos de cobre com variação do glicerol, obtido a partir de uma solução de 2 M de NaCl.

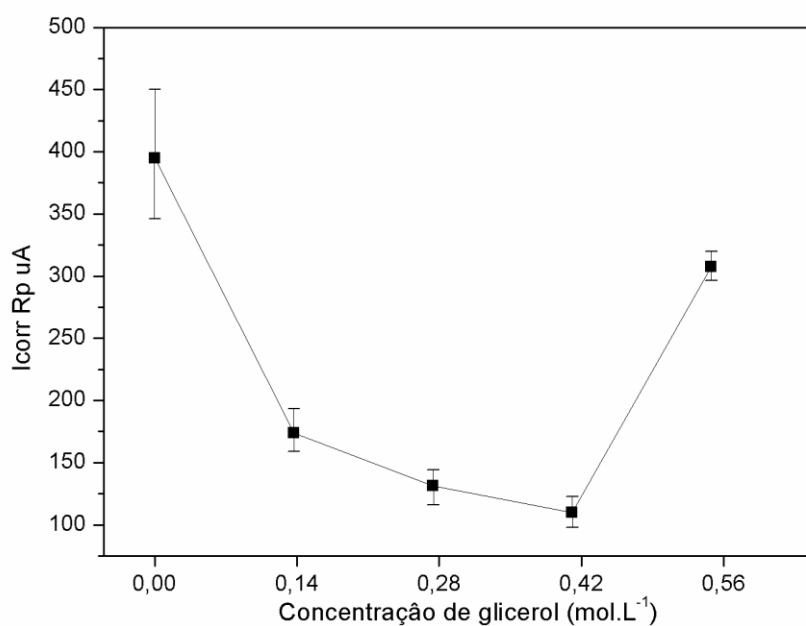
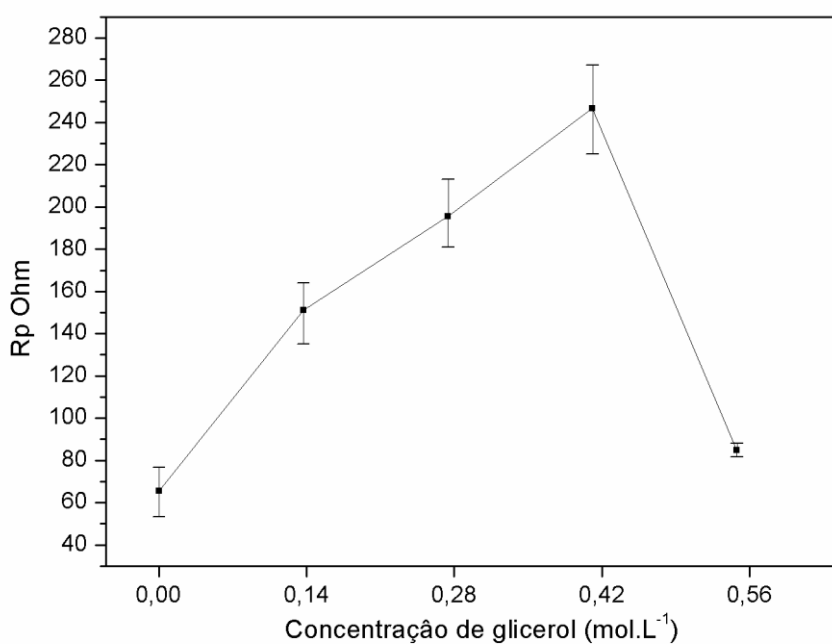


Figura 39 – Variação da resistência a polarização dos depósitos de cobre com variação do glicerol, obtido a partir de uma solução de 2 M de NaCl.



A resistência à polarização (R_p) é um indicativo do quanto o revestimento resiste à corrosão, ou seja, quanto maior for este parâmetro, significa maior resistência à corrosão frente ao meio corrosivo em questão. Já o parâmetro corrente de corrosão (i_{corr}), possui característica inversa ao R_p , ou seja, quanto menor for seu valor, significa que o material possui uma maior resistência a corrosão. Portanto, os resultados obtidos através dos ensaios eletroquímicos, os quais estão coerentes com os resultados obtidos através dos ensaios de perda de massa, mostraram que a adição do glicerol elevou a resistência a corrosão do revestimento de cobre na solução de NaCl, sendo que o revestimento obtido com a adição de $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicerol foi o que apresentou melhor resistência à corrosão.

O aumento da resistência à corrosão do depósito de cobre na solução de NaCl devido a adição do glicerol no banho ácido de deposição está relacionado às alterações na morfologia e na estrutura do depósito. A formação de depósitos mais lisos e compactos com a adição do glicerol diminui a área superficial em contato com a solução agressiva, o que favoreceu a elevação da resistência à corrosão.

O refino de grãos causado pela adição do glicerol também pode favorecer a elevação da resistência à corrosão do depósito de cobre. Com a diminuição do tamanho de grãos ocorreu o aumento da área de contorno de grãos e do número dos pontos triplos de intersecção dos contornos. Considerando que esses locais atuam como sítios preferenciais de corrosão, a elevação do número desses locais implicou em uma maior dispersão da densidade de corrente de corrosão (GU *et al.*, 2006).

O revestimento de estrutura mais fina leva a uma distribuição mais uniforme de corrente durante a corrosão eletroquímica, o que fornece uma proporção menor de superfície cátodo / ânodo contra corrosão localizada e, como resultado, melhora a resistência do revestimento à difusão de íons corrosivos, como Cl^- (AZAR *et al.*, 2020). Assim, o depósito de cobre obtido na presença do glicerol apresentou uma menor densidade de corrente de corrosão em relação ao depósito obtido na ausência desse aditivo (GUY *et al.*, 2012).

Os resultados obtidos através dos ensaios de corrosão (químicos e eletroquímicos) estão coerentes com os resultados de eficiência de deposição, que mostram que o revestimento de Cu obtido na presença de $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicerol foi o que apresentou maior resistência a corrosão e maior eficiência de deposição galvanostática. Além disso, para o revestimento obtido com a adição de $0,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

de glicerol apresentou um decréscimo dos valores de resistência à corrosão e de eficiência de deposição, devido ao surgimento de microfissuras provenientes do aumento da microdeformação de tração, bem como o aumento da rugosidade superficial demonstrado no Capítulo 5.5 do presente trabalho.

Embora o glicerol tenha provocado o aumento da microdeformação de tração, o que de acordo com alguns trabalhos como HU *et al.* (2018) não é visto como algo benéfico para melhorar os desempenhos físico, mecânico, tribológico e eletroquímico dos revestimentos de cobre, no presente trabalho para até certo teor do aditivo orgânico foram obtidos ótimos resultados provenientes da predominância de outros fatores associados a utilização do glicerol, como adsorção e interação entre moléculas orgânicas na superfície metálica no revestimento. Esses resultados indicam, portanto, que para a concentração de $0,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicerol são obtidos depósitos de cobre com uma menor presença de defeitos capazes de armazenar o hidrogênio, com a consequente elevação da eficiência de deposição, maior resistência à corrosão e diminuição da rugosidade superficial.

Os ensaios realizados neste trabalho apresentaram resultados importantes no que tange à melhoria do processo de eletrodeposição de cobre no substrato de aço AISI 1010, devido à utilização de aditivos orgânicos a base de glicerol em banhos de sulfato ácido, diferindo o referido método das outras pesquisas que estudaram depósitos obtidos a partir de banhos alcalinos. Desse modo, encontram-se apresentados no Anexo A o protocolo da patente depositada como fruto de rendimentos dos resultados encontrados no estudo.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos resultados referentes ao depósito de cobre por eletrodeposição contendo diferentes concentrações de glicerol (0; 0,14; 0,28; 0,42; 0,56 mol·L⁻¹) no substrato de aço AISI 1010, as quais foram submetidas à caracterização física e química e avaliadas em relação à eficiência de deposição e resistência à corrosão em meio salino. A partir dos resultados, conclui-se:

- A adição do glicerol promoveu o aumento do pH bem como resultou na diminuição da condutividade dos banhos de deposição; entretanto, as mudanças desses parâmetros não influenciaram o processo de eletrodeposição do cobre.
- Foram obtidos depósitos na cor laranja avermelhado uniformes, aspectos característicos do cobre metálico, homogêneos e brilhantes, sem porosidade, onde o aumento da concentração do glicerol no banho para eletrodeposição de cobre promovia o aumento do brilho do filme metálico depositado.
- Imagens obtidas por MEV constataram que o aditivo glicerol promoveu o refino dos grãos de cobre eletrodepositados, quando utilizados até a concentração de 0,42 mol·L⁻¹.
- Difractogramas obtidos por DRX mostraram que a adição do glicerol aumentou a intensidade dos picos correspondentes ao plano cristalográfico (220), promovendo a presença dessa fase, que apresenta nível de empacotamento superior aos demais planos presentes no depósito de cobre, contribuindo para elevar a resistência à corrosão.
- Cristalitos nanométricos, da ordem de 30 nm em média, foram obtidos, contribuindo para a uniformidade da superfície eletrodepositada.
- Imagens topográficas obtidas através de Microscopia confocal mostraram que a rugosidade superficial do filme de cobre eletrodepositados diminuíram à medida que a concentração do aditivo glicerol aumentava até a concentração de 0,42 mol·L⁻¹.
- Na eletrodeposição galvanostática do banho de cobre, a adição do glicerol promoveu a elevação da eficiência de deposição pelo efeito relacionado com a diminuição da presença de defeitos (como vazios ou ranhuras) no revestimento através da compactação dos grãos.
- A adição do glicerol favoreceu a redução da taxa de corrosão na eletrodeposição galvanostática do banho de cobre pelo efeito relacionado à adsorção do aditivo na

interface metal-solução, que proporcionou refino e uniformidade dos grãos.

Tais resultados reforçam a necessidade de novos estudos em torno do glicerol como aditivo substitutivo sustentável aos compostos à base de cianetos. Além das vantagens diretamente associadas com a não utilização do cianeto - custo reduzido no tratamento de efluentes industriais; menor risco à segurança ocupacional e administração da saúde dos colaboradores envolvidos na produção; e simplificação do processo, sendo que dependem de menos reagentes na composição e não necessitam de agitação e aquecimento -, deve-se destacar que o aumento da comercialização do glicerol, que é um produto ambientalmente correto, sendo subproduto do biodiesel, ajudaria a favorecer a utilização deste combustível renovável, com a redução do seu custo de produção.

O depósito de patente apresentado no Anexo A reforça a proposta de proteger o conhecimento construído nesta dissertação, ao tempo em que promove o bem-estar econômico e social do país, ao desenvolver uma nova tecnologia com viés diferente dos processos industriais convencionais que visam maximizar os lucros, independente dos impactos que porventura sejam causados por atitudes não sustentáveis.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O efeito da adição do glicerol na eletrodeposição do cobre em substrato de aço, apesar de ter sido cuidadosamente abordado neste trabalho, ainda apresentam questões que podem ser investigadas. Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se a realização dos seguintes itens:

- Estudos complementares para determinar a dureza do revestimento de cobre eletrodepositado, através do ensaio de microdureza (Vicker), na ausência e na presença de diferentes concentrações do glicerol.
- Estudos complementares para analisar como a elevação da deformação de tração pode afetar a resistência a corrosão do depósito de cobre, através de medidas complementares de porosidade, na ausência e na presença de diferentes concentrações do glicerol.
- Estudos complementares para detectar a existência de microfissuras no revestimento de cobre eletrodepositados, na ausência e na presença de diferentes concentrações do glicerol, através da realização de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

REFERÊNCIAS

ABDEL-RAHMAN, H. H.; HARFOUSH, A. A.; MOUSTAFA, A. H. E. Electrodeposition of copper in the presence of aliphatic and aromatic diamines as organic additives. *Electrochemistry*, v. 80, n. 4, p. 226 - 238, 2012.

AHMED A. A.; EL RADAF, I. M.; HASSANIEN, A. S. An extensive comparative study for microstructural properties and crystal imperfections of Novel sprayed Cu_3SbSe_3 Nanoparticle-thin films of different thicknesses. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, v. 227, 2021.

ALMEIDA, M. R. H. D.; CARLOS, I. A.; BARBOSA, L. L.; CARLOS, R. M.; LIMA-NETO, B. S.; PALONE, E. M. J. A. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, n. 7, p. 763 - 773, 2002.

AMBLARD, J.; MAURIN, G.; WIART, R. Electrocrystallisation Aspect Fondamentaux. *Techniques L'ingenieur*, v. 3, p. 1 - 23, 1978.

AMETEK - Scientific Instruments. Basics of Corrosion Measurements. Princeton Applied Research. Application Notes Corrosion, n. 01. 2020. Disponível em: <<https://www.ameteki.com/library/application-notes/princeton-applied-research>>. Acesso em: 05 fev. 2020.

APERADOR, W.; DELGADO, E.; MEJÍA, A. Electrochemical Characterization of Copper Coatings on Low Carbon Steel from Industrial Waste. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 8, p. 12154 - 12162, 2013.

ARCELOR MITTAL. Chapas, tiras, blanks, rolos. Catálogo de chapas, tiras, blanks, rolos. 2020. Disponível em: <<https://brasil.arcelormittal.com/produtos-solucoes/catalogos>>. Acesso em: 10 fev. 2020.

ARSLAN, B.; ÜLGÜDÜR, N.; ERDOĞAN, M.; MAMOĞLU, I.; KARAKAYA, I. Comparison of structural properties of copper deposits from sulfate and pyrophosphate electrolytes. *ECS Transactions*, v. 58, n. 32, p. 105 - 113, 2014.

ASTM D3359 – Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. American Welding Society (1985).

ASTM G31-72 – Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals (2004).

ASTM G59-97 – Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements (2003).

AZAR, M. M. K.; GUGTAPEH, H. S.; REZAEI, M. Evaluation of corrosion protection performance of electroplated zinc and zinc-graphene oxide nanocomposite coatings in air saturated 3.5 wt. % NaCl solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 601, 2020.

BALLESTEROS, J. C.; CHAÎNET, E.; OZIL, P.; TREJO, G.; MEAS, Y. Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 645, p. 94 – 102, 2010.

BARAUSKAS, R. "COPPER PLATING" in Metal Finishing. 80th Universal Metal Finishing Guidebook, v. 110, n. 9, 2012

BI, H.; BURSTEIN, G. T.; RODRIGUEZ, B. B.; KAWALEY, G. Some aspects of the role of inhibitors in the corrosion of copper in tapwater as observed by cyclic voltammetry. *Corrosion Science*, v. 102, p. 510 – 516, 2016.

BIDMEAD, G. F. Engineering Plating. *Transactions of the IMF*, v. 59, n. 1, p. 129 - 134, 1981.

BOMAX. Filtros Galvânicos Maxfiltro. Disponível em: <<https://www.bomax.com.br/produtos/item/filtros-galvanicos-maxfiltro>>. Acesso em: fev. 2020.

BONOU, L.; EYRAUD, M.; DENOYEL, R.; MASSIANI, Y. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 4139 - 4148, 2002.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of X-rays by crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, v. 88, p. 428 - 438, 1913.

BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys, Academic Press, NY, 1963, 2, p. 417.

BRUGNATELLI, L. V. Notizie delle Principali Osservazioni, e Scoperte fatte nella Chimica nell'anno 1804. *Ann. Chim.*, v. 22, p. 1 - 26, 1805.

BURSTEIN, G. T. A hundred years of Tafel's Equation: 1905–2005. *Corrosion Science*, v. 47, p. 2858 - 2870, 2005.

CALLISTER, W. Ciências e engenharia de materiais: Uma introdução". 9º Edição. LTC, 2016.

CARDOZO, A. B. CONTROLE DE PROCESSOS. Apostila do curso de Tratamentos de Superfície. Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies. São Paulo. 2018.

CARLOS, I. A.; MALAQUIAS, M. A.; OIZUMI, M. M.; MATSUO, T. T. Study of the influence of glycerol on the cathodic process of lead electrodeposition and on its morphology. *Journal of Power Sources*, v. 92, n. 1-2, p. 56 – 64, 2001.

CARVALHO, M. F.; BRITO, M. M.; CARLOS, I. A. Study of the influence of the trisodium nitrilotriacetic as a complexing agent on the copper, tin and zinc co-deposition, morphology, chemical composition and structure of electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 763, p. 81 - 89, 2016.

CASELLA, I. G.; GATTA, M. Anodic electrodeposition of copper oxide/hydroxide films by alkaline solutions containing cuprous cyanide ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 494, n. 1, p. 12 - 20, 2000.

CASTELLI, C. Z.; SIVIERO FILHO, C. A.; ALMEIDA NETO, A. F. Influência de parâmetros operacionais no processo de eletrodeposição de ligas Zn-Ni. XI Congresso de Engenharia Química. Unicamp, Campinas, SP, 19 a 22 de julho de 2015.

CASTRO FILHO, R. F. Estudo de eletrodepósitos, na presença de ácido fórmico, em relação à resistência à corrosão. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal da Bahia, 2015.

CEPEL - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica. Noções básicas sobre Aço Galvanizado - Workshop de Corrosão para o Setor Elétrico do Brasil. Departamento de Tecnologias Especiais. Departamento de Laboratórios do Fundão. *Eletrobrás*. 2016.

CHANG, T.; JIN, Y.; WEN, L.; ZHANG, C.; LEYGRAF, C.; WALLINDER, I. O.; ZHANG, J. Synergistic effects of gelatin and convection on copper foil electrodeposition. *Electrochimica Acta*, v. 211, p. 245 – 254, 2016.

CHENG, J.; DING, L.; LI, Q. Effect of hydroxyl-containing additives on the codeposition of Cu–Zn–Sn alloys. *J. Appl. Electrocheml*, v. 50, p. 475 – 488, 2020.

CHIAVERINI, V. Tecnologia mecânica, v. 2. 2ª Edição. *Pearson*, 1995.

CHISHOLM, H.; ELKINGTON, G. R. *Encyclopædia Britannica*. v. 9 (11th ed.). Cambridge University Press. p. 288. 1911.

CHI-UCÁN, S. L.; CASTILLO-ATOCHE, A.; BORGES, P. C.; MANZANILLA-CANO, J. A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, G.; PATIÑO, R.; DÍAZ-BALLOTE, L. Inhibition Effect of Glycerol on the Corrosion of Copper in NaCl Solutions at Different pH Values. *Journal of Chemistry*, v. 2014, p. 10, 2014.

CNI - Confederação Nacional da Indústria. Avanços da indústria brasileira rumo ao desenvolvimento sustentável: síntese dos fascículos setoriais. Brasília, 2012.

COREL. Resistências elétricas. Resistências para galvanoplastia. Disponível em: <<http://www.corel.ind.br/resistencias-galvanoplastia>>. Acesso em: fev. 2020.

CORREIA, A. N.; FAÇANHA, M. X.; NETO, P. d. L., Cu–Sn coatings obtained from pyrophosphate-based electrolytes. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 7216 – 7221, 2007.

COSTA, J. G. R. Avaliação do glicerol como aditivo na eletrodeposição de Ni e Ni-Mo sobre o AISI 1020. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2020.

COVISA - Coordenadoria de Vigilância em Saúde. MANUAL DE TOXICOLOGIA CLÍNICA - Orientações para assistência e vigilância das intoxicações agudas. 1ª edição. São Paulo-SP. 2017.

CRAIG, B. D.; LANE, R. A.; ROSE, D. H. Corrosion Prevention and Control: A Program Management Guide for Selecting Materials. AMMTIAC. September, 2006.

CROUSIER, J.; BIMAGHRA, I. Electrodeposition of copper from sulphate and chloride solutions. *Electrochimica Acta*, v. 34, n. 8, p. 1205 - 1211, 1989.

CRUICKSHANK, W. Additional Remarks on Galvanic Electricity. *J. Nat. Phil. Chem. Arts*, v. 4, P. 254 - 264, 1801.

DAIBASE. Base sólida para o seu negócio. Equipamentos para Galvanoplastia. 2020. Disponível em: <<https://www.daibase.com.br/produtos/equipamentos-para-galvanoplastia>>. Acesso em: fev. 2020.

DANTAS, M. L. A. Memória histórica dos acontecimentos notáveis do anno de 1855 apresentada à Faculdade de Medicina da Bahia. Bahia: Typographia e Livraria de E. Pedroza, 16 p., 1856.

DASH, R. R.; BALOMAJUMDER, C.; KUMAR, A. Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 146, n. 3, p. 408 - 413, 2009.

DAVIS, J. R. Copper and Copper Alloys, ASM Specialty Handbook, American Technical Publishers Ltd., Hitchin, UK, 2001.

DEDAVID, BE. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS, Porto Alegre: 2007.

DINI, J. W. Plating Surf. *Finish.*, v. 79, 121, 1992.

DINI, J. W.; SNYDER, D. D. Modern Electroplating, Fifth Edition, Wiley Online Library, 2011.

DRISSI-DAOUDI, R.; IRHZO, A.; DARCHEN, A. Electrochemical investigations of copper behaviour in different cupric complex solutions: Voltammetric study. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 33, p. 339 - 343, 2003.

DUTRA, A.; NUNES. L. Proteção Catódica, 4ª Edição. Interciência (2006).

EDWARDS, J. Electroplating: A guide for designers and engineers. *Committee for the Promotion of Electroplating*, 1983.

ELKINGTON, G. R.; ELKINGTON, H. *GB 8,447*. Improvements in Coating, Covering, or Plating certain Metals. March 25th, 1840.

ESTEVES, M. C. Eletrodeposição de Filmes Finos e Materiais Nanoestruturados das Ligas Magnéticas Cobalto-Níquel e Cobalto-Níquel Molibdênio. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ETT, B.; ETT, G.; ETT, V. Pré-tratamento Mecânico. Apostila do curso de Tratamentos de Superfície. Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies. São Paulo. 2018.

EUROPEAN COMMISSION. Integrated Pollution Prevention and Control. *Surface Treatment of Metals and Plastics*. 2006.

EUTECTIC. Sistemas modernos de Metalização (Aspersão Térmica) a chama, a arco elétrico e plasma de arco transferido, para aplicações em Produção e Manutenção. Disponível em: <<http://www.eutectic.com.br/metalizacao-aspersao-termica.html>>. Acesso em: fev. 2020.

FAN, X.; BURTON, R.; ZHOU, Y. Glycerol (byproduct of biodiesel production) as a source for fuels and chemicals - mini review. *Open Fuels and Energy Science Journal*, v. 3, p. 17 – 22, 2010.

FARADAY, M. On Electrical Decomposition. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 124, p. 77 - 122, 1834.

FERRANTE, M. Seleção de Materiais. Editora da UFSCar, São-Carlos, SP (1996).

FRANCO, L. A.; SINATURA, A. 3D surface parameters (ISO 25178-2): Actual meaning of Spk and its relationship to Vmp. *Precision Engineering*, v. 40, p. 106 – 111, 2015.

FREE, M.; BHIDE, R.; RODCHANAROWAN, A. Improving the Morphology of Copper Electrodeposits from Halide Media Using Additives and Mass Transport Control. *ECS Transactions*, v. 1, n. 13, p. 13 - 23, 2006.

FURTADO, P. Pintura Anticorrosiva dos metais. LTC, 2010.

GADAG, R. V.; SHETTY, A. N. Engineering Chemistry. I. K. International Publishing House Pvt. Ltd, Third Edition (2014).

GEMELLI, E. Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. Rio de Janeiro: LTC (2001).

GENTIL, V. Corrosão. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC (2011).

GROOVER, M. P. Fundamental of modern manufacturing - Materials, Processes and systems, 4ed. (2010).

GRUJICIC, D.; PESIC, B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2901 - 2912, 2002.

GU, C. G.; LIAN, J. S.; HE, J. G.; JIANG, Z. H.; JIANG, Q. High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.*, v. 200, p. 5413, 2006.

Gürbüz, E., Aydın, R. & Şahin, B. A study of the influences of transition metal (Mn,Ni) co-doping on the morphological, structural and optical properties of nanostructured CdO films. *J Mater Sci: Mater Electron* 29, 1823–1831 (2018).

GUY, C. D. You H, Wang L. X, Tu J. P, Electrodeposition, structural, and corrosion properties of Cu films from a stable deep eutectics system with additive of ethylene diamine. *Surface and Coatings Technology*, v. 209, n. 25, p. 117 - 123, 2012.

HAMID, A. Z.; AAL, A. New environmentally friendly noncyanide alkaline electrolyte for copper electroplating. *Surface and Coatings Technology*, v. 203, n. 10 – 11, p. 1360-1365, 2009.

HAMID, Z. A.; AAL, A. A.; HASSAN, H. B.; SHAABAN, A. Process and performance of hot dip zinc coatings containing ZnO and Ni-Punder layers as barrier protection. *Applied Surface Science*, v. 256, p 4166 – 4170, 2010.

HAMMOND, C. *The Basis of Crystallography and Diffraction*. 3rd. ed. Oxford: Oxford University Press (2009). p. 432.

HAN, Y. J.; ZHANG, X.; LEACH, G.W. Shape Control of Electrodeposited Copper Films and Nanostructures through Additive Effects. *Langmuir*, v. 30, n. 14, p. 3589 – 3598, 2014.

HEINZ, G. O desafio da sustentabilidade empresarial. Tratamento de Superfície. *Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície*, n. 167, p. 64 - 65, Maio-Junho, 2011.

HIGGINS, R. A. *Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia*. São Paulo: DOFEL (1982).

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*, 6ª.ed. (trad. Célio Pasquini e outros), Porto Alegre, Bookman (2009).

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier. Second Edition (2009).

HU, J.; Li, Q.; An, M.; Zhang, J.; Yang, P., Influence of glycerol on copper electrodeposition from pyrophosphate bath: nucleation mechanism and performance characterization. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 165, n. 11, 2018.

HULL, R. O. *Apparatus and Process for the Study of Plating Solutions*. US 2,149,344 (1935).

IM, B.; KIM, S. Effect of bath additives on copper electrodeposited directly on diffusion barrier for integrated silicon devices. *Thin Solid Films*, v. 546, p. 263 – 270, 2013.

IMAKE. Equipamentos termoplásticos. Tanque para Galvanoplastia de Polipropileno. Disponível em: <<http://www.imake.com.br/tanque-para-galvanoplastia-de-polipropileno>>. Acesso em: fev. 2020.

INEA – Instituto Estadual do Ambiente. *Galvanoplastia: orientações para o controle ambiental*. 2ª edição. Rio de Janeiro (2014).

ISA, N. N. C.; MOHD, Y.; ZAKI, M. H. M.; MOHAMAD, S. A. S. Characterization of Copper Coating Electrodeposited on Stainless Steel Substrate. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 12, p. 6010 – 6021, 2017.

ISO 25178-2: 2012. *Geometrical product specifications (GPS): Surface texture: Areal - Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters*. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO). Disponível em: <<http://www.iso.org>>. Acesso: 10 fev. 2021.

JANISZEWSKA-OLSZOWSKA, J.; TOMKOWSKI, R.; TANDECKA, K.; STEPIEN, P.; SZATKIEWICZ, T.; SPORNIAC-TUTAK, K.; GROCHOLEWICZ, K. Effect of orthodontic debonding and residual adhesive removal on 3D enamel microroughness. *PeerJ*. 2016.

JESUS, M. D. D.; ROVERE, C. A. D.; LIMA, L. R. P. D. A.; RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C. D. Glycerol Effect on the Corrosion Resistance and Electrodeposition Conditions in a Zinc Electroplating Process. *Materials Research*, v. 22, n. 4, 2019.

JOSEPH, G. Copper: Its Trade, Manufacture, Use, and Environmental Status. Materials Park, Ohio: ASM International, 1999.

JÚNIOR, S. O. P. Estudo do Processo de Eletrodeposição da Liga Zn-Fe. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 1994.

KANANI, N. Electroplating: Basic Principles, Process and Practice. [S.L.]: Elsevier Ltd., (2004).

KARAHAN, I. H.; ÇETINKARA, H. A.; GÜDER, H. S. Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in presence of gelatin as additive. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 86, n. 3, p. 157 - 161, 2008.

KENT, M. Engineered Materials Solutions brings a century of clad metal experience to batteries. Champlain cable. Charged electric vehicles magazine. 2016. Disponível em: <<https://chargedevs.com/features/engineered-materials-solutions-brings-a-century-of-clad-metal-experience-to-the-battery-industry/>>. Acesso em: fev. 2020.

KHALED, K. F. Studies of the corrosion inhibition of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements. *Materials Chemistry and Physics*, v. 125, p. 427 – 433, 2011.

KIM, H. C.; KIMA, M. J.; LIMA, T.; PARK, K. J.; KIMA, K. H.; CHOE, S.; KIMB, S. K.; KIM, J. J. Effects of nitrogen atoms of benzotriazole and its derivatives on the properties of electrodeposited Cu films. *Thin Solid Films*, v. 550, p. 421 – 427, 2014.

KRISHNAN, R. M.; KANAGASABAPATHY, M.; JAYAKRISHNAN, S.; SRIVEERARAGHAVAN, S.; ANANTHARAM, R.; NATARAJAN, S. R. Electroplating of copper from a non-cyanide electrolyte. *Plating and Surface Finishing*, v. 82, n. 7, p. 56 - 59, 1995.

KRZEWSK, S. Impedance investigation of the mechanism of copper electrodeposition from acidic perchlorate electrolyte. *Electrochimica Acta*, v. 42, n. 23-24, p. 3531 - 3540, 1997.

KUSUKAWA, T; NIWA, G.; SASAKI, T; OOSAWA, R.; HIMENO, W.; KATO, M. Observation of a Hydrogen-Bonded 3D Structure of Crystalline Glycerol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* v. 86, p. 351 - 353, 2013.

LI, W.; HU, L.; ZHANG, S.; HOU, B. Effects of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5% NaCl solution under various conditions. *Corrosion Science*, v. 53, p. 735 – 745, 2011.

LIZAMA-TZEC, F. I.; CANCHÉ-CANUL, L.; OSKAM, G. Electrodeposition of copper into trenches from a citrate plating bath. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 9391 – 9396, 2011.

LOW, C. T. J.; WALSH, F. C. Linear sweep voltammetry of the electrodeposition of copper from a methanesulfonic acid bath containing a perfluorinated cationic surfactante. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, p. 3050 – 3057, 2008.

LOWENHEIM, F. A. Modern electroplating. 5th Edition. New York: John Wiley and Sons Ltd, Dec (2014).

LUCAS, F. W. S.; LIMA, A. R. F.; MASCARO, L. H. Glycerol as additive in copper indium gallium diselenide electrodeposition: morphological, structural and electronic effects. RSC Adv. *The Royal Society of Chemistry*, v. 5, p.18295 – 18300, 2015.

MAHALINGAM, T.; JOHN, V. S.; HSU, L. S. Microstructural analysis of electrodeposited zinc oxide thin films, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 10, n. 1, p. 9 - 14, 2007.

MAKSoud, E.; ABD, S.; HADY, E. The effect of organic compounds on the electrochemical behaviour of steel in acidic media. A review. *International journal of Electrochemical Science*, v. 3, n. 5, p. 528 - 555, 2008.

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

MALLET, A. Galvanização, São Paulo (2000).

MANDELROT, B. B. The Fractal Geometry of Nature, Freeman, New York, 1982.

MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 13, p. 522 - 528, 2002.

MARTINS, D. F. Estudo de Banhos Ácidos para Substituição de Banho Alcalino Cianídrico na Eletrodeposição de Zinco sobre Pregos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2009.

MECÂNICA INDUSTRIAL. Galvanização por imersão a quente. Disponível em: <<https://www.mecanicaindustrial.com.br/382-galvanizacao-por-imersao-a-quente/>>. Acesso em: fev. 2020.

MENDES, T. C. Desenvolvimento e aplicação de líquidos iônicos na extração e eletrodeposição de metais: Estudo de caso da recuperação eletrolítica de Cobre proveniente de resíduo sólido industrial. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Florianópolis. 2013.

MEUDRE, C.; RICQ, L.; HIHN, J. Y.; MOUTARLIER, V.; MONNIN, A.; HEINTZ, O. Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin–copper alloys from acid sulfate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, v. 252, n. 15, p. 93 - 101, 2014.

MIRANDA, P. V.; RODRIGUES, J. A.; BLAY, A. et al. Surface alterations of zirconia and titanium substrates after Er,Cr:YSGG irradiation. *Lasers Med. Sci.*, v. 30, p. 43 – 48, 2015.

MISHRA R.; BALASUBRAMANIAM, R. Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. *Corrosion Science*, v. 46, n. 12, p. 3019 - 3029, 2004.

MITTAL, K. L.; SUSKO, J. R. *Metallized Plastics*, v. 1, Fundamental and Applied Aspects, Springer Science. New York (1989).

MONTERO-OCAMPO, C.; VELEVA, L. Effect of Cold Reduction on Corrosion of Carbon Steel in Aerated 3% Sodium Chloride. *Corrosion*, v. 58, n. 7, p. 601 - 607, 2002.

MOONEY, T. *Electroplated Coatings Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM Handbook, ASM International, v. 13A, p. 772 – 785, 2003.

MORAES, A. C. M. D.; SIQUEIRA, J. L. P.; BARBOSA, L. L.; CARLOS, I. A. Voltammetric study of the influence of benzotriazole on copper deposition from a sulphuric plating bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 39, n. 3, p. 369 - 375, 2009.

MOTE, V. D.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. N. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, v. 6, p. 1, 2012.

MULLER, C.; SARRET, M.; BENDALA, M. ZnNi/SiC composites obtained from an alkaline bath. *Surface and Coatings Technology*, v. 162, p. 49 - 53, 2002.

MURESAN, L.; VARVARA, S.; MAURIN, G.; DORNEANU, S. The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes. *Hydrometallurgy*, v. 54, p. 161 – 169, 2000.

NASCIMENTO, M. L. F. A Ave Maria e os Fractais. *Ciência Hoje* v. 338, 2016, 46 – 48.

NATH, D.; SINGH, F.; DAS, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, v. 239, 2020.

NOCE, R. D.; BENEDETTI, A. V.; MAGNANI, M.; PASSAMANI, E. C.; KUMAR, H.; CORNEJO, D. R.; OSPINA, C. A. Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co-Fe-W alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 611, p. 243 – 248, 2014.

Norma Regulamentadora nº 25 da Consolidação das Leis do Trabalho, que dispõe sobre Resíduos Industriais. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 08 junho 1978 e republicada em 08 de agosto de 2011.

NUNES, L. P. Fundamentos de Resistência à Corrosão. Editora Interciência, IBP ABRACO (2007).

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. Pintura industrial na proteção Anticorrosiva. Rio de Janeiro – Interciência (2007).

OISHI, T.; YAGUCHI, M.; KOYAMA, K.; TANAKA, M.; LEE, J.-C. Effect of additives on monovalent copper electrodeposition in ammoniacal alkaline solutions. *Hydrometallurgy*, v. 133, p. 58 – 63, 2013.

OLIVEIRA, A. R. F. Desenvolvimento de um microscópio confocal de varredura laser para caracterização topográfica de superfícies. 90f. 2012. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Uberlândia - UFU. Uberlândia, MG, 2012.

OLIVEIRA, E. M.; FINAZZI, G. A.; CARLOS, I. A. Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 5978 – 5985, 2006.

OLIVEIRA, J. L. Influência das variáveis tempo e densidade de corrente nas propriedades de revestimentos galvanizados eletroliticamente. 127 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

OLYMPUS. The LEXT OLS4000 3D laser measuring microscope: Bringing answers to the surface. Disponível em: < <http://www.olympus-ims.com/en/metrology/ols4000/>>. Acesso: 10 fev. 2021.

OWEN, E. A., WILLIAMS, G. I. “A Low-Temperature X-Ray Camera,” *Journal of Scientific Instruments*, Vol. 31, No. 2, 1954, pp. 49 - 54.

PACHECO, C. E. M. Manuais ambientais. Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia: Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira. 4. ed. São Paulo: CETESB, 2002. p. 8.

PANOSSIAN, Z. Banho de níquel tipo Watts; parte II: função e mecanismo de ação dos aditivos e influência das condições de operação. *Tratamento de superfície*, v. 17, n. 75, p. 22 - 30, 1996.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo (1993).

PANOSSIAN, Z.; VARGAS, C. P. Estudo do mecanismo de eletrodeposição do cobre a partir do HEDP por meio da técnica eletroquímica de medição do potencial de circuito aberto. Congresso brasileiro de corrosão, INTERCORR-ABRACO, Fortaleza. 2010.

PARK, J. B.; JEON, Y.; KO, Y. Effects of titanium brush on machined and sand-blasted/acid-etched titanium disc using confocal microscopy and contact profilometry. *Clin. Oral Impl. Res.*, v. 26, p. 130 – 136, 2015.

PARTHASARADHY, N. V. Practical Electroplating Practice Hall, New Jersey, USA (1989).

PASQUALE, M. A.; GASSA, L. M.; ARVIA, A. J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 5891 – 5904, 2008.

PEDROZA, G. A. G. Efeito do ácido fórmico na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni em substrato de aço. Tese de Doutorado – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

PEDROZA, G. A. G.; SOUZA, C. A. C.; CARLOS, I. A.; ANDRADE LIMA, L. R. P. Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc–nickel electrodeposits on carbon steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 206, p. 2927 – 2932, 2012.

PELLICER, E.; VAREA, A.; PANÉ, S.; SIVARAMAN, K. M.; NELSON, B. J.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M. D.; SORT, J. A comparison between fine-grained and nanocrystalline electrodeposited Cu–Ni films. Insights on mechanical and corrosion performance. *Surface & Coatings Technology*, v. 205, p. 5285 – 5293, 2011.

PEREZ, N. Electrochemistry and Corrosion Science. Kluwer. Boston (2004).

PEWNIM, N.; ROY, S. Electrodeposition of tin-rich Cu–Sn alloys from a methanesulfonic acid Electrolyte. *Electrochimica Acta*, v. 90, p. 498 – 506, 2013.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. Industrial electrochemistry. 2 ed. UK: Chapman & Hall (1990).

PONTE, H. A. Fundamentos da corrosão. Apostila de Corrosão. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-Paraná. 2003.

PORTELA, A. L.; LACCONI, G. I.; TEIJELO, M. L. Mechanism of copper electrodeposition in the presence of picolinic acid. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 3261 – 3268, 2006.

PORTELA, A. L.; LACCONI, G. I.; TEIJELO, M. L. Nicotinic acid as brightener agent in copper electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 495, p. 169 – 172, 2001.

PRASAD, S.; SANTANA F.S.M.; MARINHO F. A. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. *Brazilian Journal Chemical Engineering*, v. 17, p. 423 – 432, 2000.

PRAVEEN, B. M.; VENKATESHA, T. V.; Electrodeposition and properties of Znnanosized TiO₂ composite coatings. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 8, p. 2418 - 2424, 2008.

QUINET, M.; LALLEMAND, F.; RICQ, L.; HIHN, J.-Y.; DELOBELLE, P.; ARNOULD, C.; MEKHALIF, Z. Influence of organic additives on the initial stages of copper electrodeposition on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 1529 – 1536, 2009.

RAMGIR, N. S.; KYUHWANG, Y.; MULLA, I. S.; CHANG, J. S. Effect of particle size and strain in nanocrystalline SnO₂ according to doping concentration of ruthenium. *Solid State Sciences*, v. 8, n. 3 – 4, p. 359 - 362, 2006.

REALUM. Soluções em Titânio e altas ligas. Disponível em: <http://www.realum.com.br/cestos_titanio.php>. Acesso em: fev. 2020.

REIMBERG, A. Pré-tratamento Químico e Eletrolítico. Apostila do curso de Tratamentos de Superfície. Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies. São Paulo (2018).

RESENDE, C.; DINIZ, A. F.; MARTELLI, P. B.; BUENO, A. H. S. Avaliação da Eficiência de inibidores de corrosão para concretos em ambientes contaminados com CO₂ e íons cloretos. *Revista Virtual Química*, v. 9, n. 2, p. 699 - 716, 2017.

Revie, R. W. Uhlig's Corrosion Handbook, Electrochemical Society Series (2nd ed.), Wiley (2000).

RODCHANAROWAN, A.; FREE, M. L. The Influence of Organic Additives on Surface Microroughness of Copper Deposits from Cuprous Solution under Potentiostatic Conditions. *Materials Transactions*, v. 53, n. 9, p. 1695 - 1698, 2012.

ROSA, J. L.; PERES, M.; BALDAN, C. A.; ROBIN, A.; SILVA, M. B.; RIBEIRO, R.; KELLY, C. Estudo do processo de eletrodeposição de Cu sobre fio de Ti em Planta piloto. Congresso latino americano de corrosão - LATINCORR2006. 2016.

SAFIZADEH, F.; LAFRONT, A.-M.; GHALI, E.; HOULACHI, G. Monitoring the quality of copper deposition by statistical and frequency analyses of electrochemical noise. *Hydrometallurgy*, v. 100, p. 87 – 94, 2010.

SARKAR, S.; DAS, R. Determination of structural elements of synthesized silver nano-hexagon from X-ray diffraction analysis. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, v. 56, p. 765 - 772, 2018.

SALACRUCH, C. Elaboration et caractérisation de revêtements à matrice zincnickel, en vue de la substitution. 2004, 67p. Diplome D'études Supérieures Spécialisées, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2004.

SANTANA R. A. C.; PRASAD S.; MOURA E. S.; CAMPOS A. R. N.; SILVA G. P.; LIMA-NETO P. Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni–Fe–Mo alloy. *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 2290 – 2296, 2007.

SANTANA, R. A. C.; CASCIANO, P. N. S.; OLIVEIRA, A. L. M.; NASCIMENTO I. O.; SILVA T. F. T; CAMPOS A. R. N. Otimização dos constituintes do banho eletrolítico da liga Ni-Mo obtida por eletrodeposição. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 5, n. 2, p. 01 - 11, 2010.

SCHEELE, C. W. Rön betröffande ett särskilt Socker-Ämne uti exprimerade Oljor och Fettmor (Findings concerning a particular sweet substance in expressed oils and fatty substances), Kongliga Vetenskaps Academiens Nya Handlingar. *New Proceedings of the Royal Academy of Science*, v. 4, p. 324 - 329, 1783.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss.* v. 26, p. 98 - 100, 1918.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. Modern electroplating. 5 ed. New Jersey: John Wiley & Sons (2010).

SCHMITZ, E. P. S., LOPES, M. C.; GARCIA, J. R. Utilização da Célula de Hull como Ferramenta de Avaliação de Eletrólitos de Níquel para fins de Eletrodeposição. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2012.

SCHNEIDER, C. A.; Rasband, W.S.; Eliceiri, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods*, v. 9, p. 671 – 675, 2012.

SCHWEITZER, P. E. Metallic Materials: Physical, Mechanical, and Corrosion Properties. Marcel Dekker. New York. 2003. p. 537 - 569.

SCHWEITZER, P. E.; PHILIP, A. Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring. CRC Group 2006.

SCHWENKE, H.; NEUSCHAEFER-RUBE, U.; PFEIFER, T.; KUNZMANN, H. Optical Methods for Dimensional Metrology in Production Engineering. *CIRP Annals*, v. 51, n. 2, p. 685 - 699, 2002.

SEKAR, R ; JAGADESH, K. K ; RAMESH BAPU, G. N. K. Electrodeposition and characterisation of copper deposits from non-cyanide electrolytes. *Surface Engineering: Electrodeposition*, v. 31, n. 6, p.433 - 438, 2015.

SENAI. Tratamento de superfície. *Escola SENAI "Luiz Scavone"*. Módulos especiais - Mecânica. (2000).

SESI. Manual de segurança e saúde no trabalho Indústria Galvânica. São Paulo: SESI, 2007. p. 23 - 25.

SHAKER, M. A.; ABDEL-RAHMAN, H. H. Corrosion of copper metal in presence of binary mixtures. *The American Journal of Applied Sciences*, v. 4, n. 8, p. 554 – 564, 2007.

SILVA, A. I. F. D.; AFONSO, J. C.; SOBRAL, L. G. S. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono. *Química Nova*, v. 31, n. 7, 2008.

SILVA, G. P. DA; FREIRE, N. S.; MATOS, D. E. DE; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. DE. Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 15 – 19, 2006.

SIMAS, R. Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto. 148f. 2007. Dissertação de mestrado – Pós-graduação em Engenharia de recursos hídricos. Universidade Federal do Paraná, 2007.

SIVASAKTHI, P.; SEKAR, R.; RAMESH BAPU, G. N. K. Electrodeposition and characterisation of copper deposited from cyanide-free alkaline glycerol complex bath. *Transactions of the Institute of Materials Finishing*, v. 93, n. 1, 2015.

SPERB, A. L. F. Caracterização da Liga Zinco-Níquel Eletrodepositadas a partir de Solução de Cloreto. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

SPIER, L. R. Eletrodeposição de cobres e suas ligas. Apostila do curso de Tratamentos de Superfície. Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies. São Paulo. 2018.

STACH, S.; SAPOTA, W.; WRÓBEL, Z.; TÂLU, S. Assessment of Possibilities of Ceramic Biomaterial Fracture Surface Reconstruction Using Laser Confocal Microscopy and Long Working Distance Objective Lenses. *Microscopy Research and Technique*, v. 79, p. 385 – 392, 2016.

STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *J. of the Electrochemical Society*, v. 104, n. 1, p. 56 - 63, 1957.

STOCK. Gancheiras para indústria de galvanoplastia. Disponível em: <<https://www.stockmolas.com.br/gancheiras-industria-galvanoplastia>>. Acesso em: fev. 2020.

SURVILA, A.; KANAPECKAITE, S. Kinetics of cathodic processes in Cu(II) gluconate solutions containing an excess of sulfate. *Electrochimica Acta*, v. 78, p. 359 – 364, 2012.

SWANSON, H. E.; TATGE E. Standard X-ray diffraction powder patterns. Natl. Bur. Stand. (J. C. Fal Reports). See Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, Pennsylvania. Card no.89-2838 (1951).

TAFEL, J. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, v. 50, p. 641 - 712, 1905.

TAIT, W. S. An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists. Pair O'Docs Publications, Racine, Wisconsin (1994).

TANTAVICHET, N.; PRITZKER, M. Copper electrodeposition in sulphate solutions in the presence of benzotriazole. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 36, p. 49 - 61, 2006.

TECWEY. Retificadores para galvanoplastia. Disponível em: <<https://www.tecwey.com.br/retificadores-galvanoplastia>>. Acesso em: fev. 2020.

THOMPSON, J. C.; HE, B. B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. *Applied Engineering in Agriculture*, v. 22, n. 2, p. 261 – 265, 2006.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E. R. Eletroquímica. 1 ed. São Paulo (1998), p. 190-202.

TOCCHETTO, M. R. L. Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 2, 6, 15-35, 2004.

TROST, O.; PIHLAR, B. Electrodeposition of Copper from Alkaline Glycerolate. Solution. *Metal Finishing*, v. 90, p. 125 - 132, 1992.

VAN VLACK, L. H. Princípios de ciência e tecnologia dos materiais. 4. ed. Rio de Janeiro: Campus (1994).

VARVARA, S.; MURESAN, L.; POPESCU, I. C.; MAURIN, G. Copper electrodeposition from sulfate electrolytes in the presence of hydroxyethylated 2-butyn-1, 4-diol. *Hydrometallurgy*, v. 75, p. 147 – 156, 2004.

VISWANATH, S. G.; JACHAK, M. M. Electrodeposition of copper powder from copper sulphate solution in presence of glycerol and sulphuric acid. *Metall. Mater. Eng.*, v. 19, n. 2, p. 119 - 135, 2013.

VOLTA, A. On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, v. 90, p. 403 - 431, 1800.

WAHOOART. George Richards Elkington (1800–1865), 1865 by Samuel West. Museum Art Reproductions Samuel West. Disponível em: <[https://en.wahooart.com/@/ARAENY-Samuel-West-George-Richards-Elkington-\(1800%E2%80%931865\)](https://en.wahooart.com/@/ARAENY-Samuel-West-George-Richards-Elkington-(1800%E2%80%931865))>. Acesso em: mar. 2020.

WALSH, F.C.; LOW, C.T.J. A review of developments in the electrodeposition of tin-copper alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 25, p. 246 - 262, 2016.

WANG, C.; CAJA, j.; GÓMEZ, E. Traceable surface characterization of a hydrophobic material using confocal optical microscopy. *Procedia Manufacturing*, v. 13, p. 542 - 549, 2017.

WATKOWSKI, J. "Electroplating," in *Printed Circuits Handbook*, 6th ed., C. F. Coombs, Jr. Ed., McGraw-Hill, New York, P. 691 - 721, (2008).

WEISENBERGER, L. M.; DURKIN, B. J. Copper Plating in *ASM Handbook*, v. 5, Surface Engineering, ASM International, Cleveland, Ohio (1994).

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, v. 1, p. 22 - 31, 1953.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo. EDUSP (2013).

YUSOFF, A. H. M.; SALIMI, M. N.; JAMLOS, M. F. Dependence of lattice strain of magnetite nanoparticles on precipitation temperature and pH of solution. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, v. 908, 2017.

ZARO, G. Revestimento nanocerâmico à base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado. Graduação (Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2010.

ANEXO A – PATENTE DEPOSITADA



10/12/2019 870190130962
09:46

29409161911805460

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2019 026084 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 15180714000104

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Augusto Viana s/n,

Cidade: Salvador

Estado: BA

CEP: 40-110060

País: Brasil

Telefone: (71)32839097

Fax: (71)32839097

Email: inova@ufba.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): MÉTODO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE A PARTIR DE SOLUÇÃO ÁCIDA E APERFEIÇOAMENTO NO RECOBRIMENTO DE METAIS UTILIZANDO ADITIVOS ORGÂNICOS À BASE DE GLICEROL

Resumo: A presente invenção trata-se de um processo e produto industrial composto por uma solução ácida eletrolítica de sulfato, com adição de aditivos orgânicos à base de glicerol, vinculada as atividades industriais de galvanoplastia, eletrodeposição de cobre e aperfeiçoamento no recobrimento de metais, com aplicação na área de corrosão e eficiência energética, visando à melhoria no processo eletroquímico sustentável, proporcionando aumento na eficiência da deposição e da taxa de resistência à corrosão num substrato metálico.

Dados do Procurador

Procurador:

Nome ou Razão Social: André Garcez Ghirardi

Numero OAB:

Numero API:

CPF/CNPJ: 76670414820

Endereço: RUA BASÍLIO DA GAMA, Nº 6

Cidade: Salvador

Estado: BA

CEP: 40110-040

Telefone: 713283-9095

Fax:

Email: inova@ufba.br

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 3

Nome: RAFAEL SANTOS BARBOSA

CPF: 01976817510

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rua Nagé, nº08, térreo, Nordeste

Cidade: SALVADOR

Estado: BA

CEP: 41905-330

País: BRASIL

Telefone: (71) 991 352273

Fax:

Email: engmec.rafabarbosa@gmail.com

Inventor 2 de 3

Nome: CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUZA

CPF: 02851144847

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Dr. Augusto Lopes Pontes 455, Cond. Costa do Atlântico Ed. Costa do mar, Ap. 503 – Costa Azul

Cidade: SALVADOR

Estado: BA

CEP: 41760-035

País: BRASIL

Telefone: (71) 327 11828

Fax:

Email: caldassouza@hotmail.com

Nome: MÁRCIO LUÍS FERREIRA NASCIMENTO
CPF: 43202403591
Nacionalidade: Brasileira
Qualificação Física: Físico, químico, meteorologista, geólogo, oceanógrafo e afins
Endereço: Rua João Mendes da Costa Filho 241, ap. 301
Cidade: SALVADOR
Estado: BA
CEP: 41750-190
País: BRASIL
Telefone: (71) 328 39803
Fax:
Email: mifn@ufba.br

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Relatório Descritivo	RELATÓRIO DESCRITIVO_MÉTODO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE A PARTIR DE SOLUÇÃO ÁCIDA E APERFEIÇOAMENTO NO RECOBRIMENTO DE METAIS UTILIZANDO ADITIVOS ORGÂNICOS À BASE DE GLICEROL.pdf
Reivindicação	REIVINDICAÇÕES_MÉTODO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE A PARTIR DE SOLUÇÃO ÁCIDA E APERFEIÇOAMENTO NO RECOBRIMENTO DE METAIS UTILIZANDO ADITIVOS ORGÂNICOS À BASE DE GLICEROL.pdf
Resumo	RESUMO_MÉTODO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE A PARTIR DE SOLUÇÃO ÁCIDA E APERFEIÇOAMENTO NO RECOBRIMENTO DE METAIS UTILIZANDO ADITIVOS ORGÂNICOS À BASE DE GLICEROL.pdf
Procuração	Procuração GHIRARDI.pdf
Comprovante de pagamento de GRU 200	Comprovante de pagamento.pdf

ANEXO B – BANHO DE COBRE ÁCIDO COMERCIAL

CUPROLUX – Banho de Cobre Ácido

Cópia não controlada

Electrochemical

Instruções de Trabalho

AGOSTO 2006/REVISÃO 03

Cuprolux - Banho é um eletrólito de cobre fortemente ácido, de alto rendimento que produz depósitos com camadas de baixa tensão interna, dúcteis e altamente brilhantes. **Cuprolux - Banho** está desenvolvido para operar em gancheiras ou sistemas de rolete (carretel) devido ao seu excelente poder de nivelamento e brilho.

Características do Processo

Tipo de Processo	: fortemente ácido
Valor do pH	: menor que 1 (não necessita controle)
Densidade do banho	: 1,17 g/cm ³ ou 21 Bé à 20°C
Dureza do depósito	: 220 Hv
Razão de deposição	: 19 – 21 mg/A. min.
Velocidade de deposição	: 0,7 microns/minuto à 3,0 A/dm ²

Equipamento

Retificador	: regulagem contínua
Tanque	: Revestido de PVC ou Polipropileno
Movimento	: Acionamento da barra catódica
Agitação	: Por insulflação de ar isento de óleo e sujeira
Âodos	: Cobre Fosforoso (0,02 a 0,06% de P) – relação 2:1

Condições de Operação

Tensão	: 1 a 4 volts
Densidade de Corrente	: 1 a 6 A/dm ² (ideal 3 a 5)
Temperatura	: 20 – 30°C (ideal 25°C)
Movimento	: das peças
Filtração	: necessário, com circulação de 2 – 3 vezes o volume do banho por hora

Manutenção

Teor de cobre : 54 g/l (50 a 60)
Teor de Ac. sulfúrico ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) : 60 g/l (60 a 65 g/l)
Teor de cloreto : 110 mg/l (70 a 150 mg/l)

As reposições de cobre, ácido sulfúrico e cloreto são feitos segundo controle analítico. As correções dos abrillantadores (Parte A, Parte B e Sol. Preparação) são obtidas por testes em célula de hull. Se necessário, solicite ao nosso laboratório o método analítico.

O Molhador FK pode ser utilizado na preparação do banho em quantidades que variam de 1 a 10 ml/l

Obs.: Pode-se usar como valores de referência os seguintes consumos médios para cada 10.000 A/h/

1,0 litro de Cuprolux – Parte A

1,0 litro de Cuprolux – Parte B

Para compensar as perdas por arraste, adicionar 70 ml de Cuprolux – Solução Preparação para cada Kg de sulfato de cobre repostos.

Ação dos Componentes e Aditivos

Cobre – Com o teor de cobre muito baixo há uma tendência à queima nas áreas de alta densidade de corrente. O excesso tende a uma favorável cristalização do sulfato de cobre. **Ácido Sulfúrico** – A falta de ácido sulfúrico aumenta a voltagem (30g/l – 4,6V) que pode provocar leve queima. O excesso pode ser verificado pela passivação excessiva dos ânodos. **Íons Cloreto** – Em concentrações abaixo de 20 g/l provoca depósitos nublados nas áreas de baixa densidade de corrente e relevo nas áreas de alta densidade de corrente.

Cuprolux – Solução Preparação (verde) – Age em toda densidade de corrente proporcionando brilho. Inibe manchas brancas no depósito, bem como, depósitos pitting.

Cuprolux – Parte A (roxo) – Assegura o brilho na zona de média para baixa densidade de corrente.

Cuprolux – Parte B (azul claro) – Assegura o brilho na zona de média para alta densidade de corrente.

Molhador FK – indicado para corrigir depósitos “pitting” quando caracterizado por falta de molhagem. Age principalmente na região de alta d.d.c.

Para maiores informações, vide guia operacional de problemas, causas e correções

Recomendações Importantes:

Carvão Ativo elimina parcialmente os abrillantadores.

O **Sulfato de Cobre** utilizado para correção deve ser quimicamente puro, dissolvido em separado e purificado com carvão ativo, antes de ser adicionado ao banho.

Os **ânodos** devem ser de forma elíptica e ainda devem estar protegidos por sacos de tecido sintético, resistentes à ácidos.

Caso haja agitação por insulflação de ar, o mesmo deve ser isento de óleos ou sujeiras, portanto precaver-se que o compressor não os arraste.

O banho deve ser meticulosamente limpo uma vez que partículas suspensas como pó, resíduos de óleo e massa de polimento provocam aspereza e poros na camada aplicada.

Cód.BTGMF-041/ON/Rev02

Consultar a Área Técnica em caso de dúvidas operacionais.

Electrochemical Produtos e Processos Galvanotécnicos

R. Marambaia, 585 – CEP 02513-000 – Casa Verde – Tel./Fax: (0**11) 3959-4990/ 3951-553

CUPROLUX – Banho

Cópia não controlada

GUIA OPERACIONAL

Problema	Causa	Correção
1. Depósito com queima	Baixa temperatura, menos de 20°C Baixo teor de cobre, abaixo de 20°C Excesso de Parte A (roxo) Falta de Parte B (azul claro)	Aumentar temperatura entre 24 – 28°C Adicionar sulfato de cobre Eliminar o excesso através de filtração com carvão ativo Adicionar 0,1 – 0,2 ml/l
2. depósito com relevo nas áreas de alta d.d.c.	Falta de Solução Preparação Falta de íons cloreto	Ajustar conforme teste em célula de Hull Ajustar o teor de cloreto, após análise para 75 – 100 mg/l
3. Depósito fosco ou nublado nas áreas de baixa d.d.c.	Temperatura elevada, acima de 30°C Excesso de Parte A (roxo) Falta de Solução Preparação Contaminação orgânica no banho	Esfriar o banho Aumentar a dosagem de Parte B Ajustar conforme teste em célula de Hull Tratar o banho com carvão ativo e permanganato de potássio
4. Queda brusca de nivelamento na área de baixa d.d.c.	Excesso de Parte A	Eliminar o excesso através de filtração com carvão ativo
5. Baixo nivelamento	Falta de Parte A e Parte B Excesso de íons cloreto, acima de 150°C	Adicionar abrillantador Parte A e B em partes iguais Tratar o banho com solução 1% de Sulfato de Prata (4,4 ml/l precipitam 10 mg/l de cloreto)
6. O banho não responde à adição de abrillantadores	Contaminação orgânica no banho Excesso de Parte A Falta de Parte B	Tratar o banho com carvão ativo e permanganato de potássio Corrigir através de testes em célula Hull Adicionar 0,1 – 0,2 ml/l

7. Alto consumo dos abrilhantadores	Temperatura acima de 30°C Desequilíbrio dos abrilhantadores Filtração inadequada Excesso de lama nos ânodos	Esfriar o banho Acertar a concentração dos abrilhantadores Corrigir elemento filtrante Ânodos inadequados ou densidade de corrente anódica muito alta
8. Falta de aderência de níquel sobre cobre	Excessos de abrilhantadores	Eliminar excesso através de carvão ativo
9. Depósitos com poros	A bomba está aspirando ar Sistema de agitação incorreto	Retirar os tubos da bomba da zona de agitação de ar Furos da saída de ar muito pequeno, diâmetro deve ser 3 mm no mínimo

CUPROLUX – BANHO DE COBRE ÁCIDO

CÓPIA NÃO CONTROLADA

AGOSTO 2006/REVISÃO 03

Electrochemical

INSTRUÇÕES DE PREPARAÇÃO DO BANHO

Procedimento para produzir 100 lt de Cuprolux – Banho

1º Etapa

Em 70 lt de água deionizada de 60 à 70°C e sob agitação constante dissolver:
20,0Kg de Sulfato de Cobre (quimicamente puro) após a dissolução completa do sal, adicionar:
0,3 Kg de Carvão Ativo e manter durante 1 hora, deixar em repouso por 6 a 8 horas

2º Etapa

Filtrar, certificando-se da total eliminação do carvão ativo

3º Etapa

Sob agitação e monitoramento para que a temperatura não ultrapasse à 60°C, adicionar
lentamente, 7,0 Kg (3,9 lt) de ácido sulfúrico (qualidade p.a)

4º Etapa

Deixar a solução esfriar e adicionar:
16,5 gramas de cloreto de sódio p.a ou 17,5 ml de ácido clorídrico p.a, previamente dissolvido ou
diluído em água deionizada
1,0 lt de Cuprolux – Solução Preparação

0,1 lt de Cuprolux – Parte A
0,1 lt de Cuprolux – Parte B
Completar o volume com água deionizada e homogeneizar bem

Importante: É recomendado o uso de EPIs como óculos, luvas, avental e outras proteções ao manusear com produtos químicos necessários deste processo

Parâmetros Analíticos

Teor de Cobre:	45 a 55 g/l
Teor de Ácido Sulfúrico:	55 a 75 g/l
Teor de Cloreto:	90 a 120 mg/l

Consultar a Área Técnica em caso de dúvidas

Cód.AT/BTGMF-041/ON/Rev 02

Electrochemical Produtos e Processos Galvanotécnicos

Rua Marambaia, 585 – Casa Verde – São Paulo - Tel. (011) 3959-4990 - Fax (011) 3951 553



UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: pei@ufba.br

Home page: <http://www.pei.ufba.br>