



**ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO DE
COBRE/NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS COM IODO EM FIOS DE
ALUMÍNIO LIGA 1350**

FABRÍCIO AUGUSTO DOS SANTOS RODRIGUES

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Allan Reis Leite

Belém, PA – Brasil

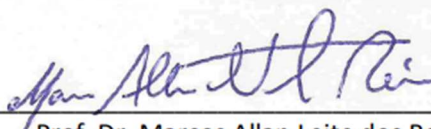
Setembro - 2023

“ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO DE COBRE/NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS COM IODO EM FIOS DE ALUMÍNIO LIGA 1350”

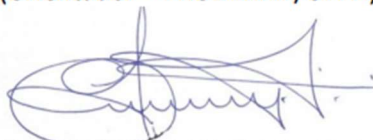
Fabício Augusto dos Santos Rodrigues

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis
(Orientador – PRODERNA/UFPA)



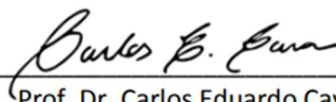
Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga
(Membro Interno – PRODERNA/UFPA)



Prof.ª Dr.ª Verônica Sacrpini Candido
(Membro Interno – PRODERNA/UFPA)



Prof. Dr. Laércio Gouvêa Gomes
(Membro Externo à Instituição –PPGMAT/IFPA)



Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
(Membro Externo à Instituição – PPGCEM/UTFPR)

FICHA CATALOGRÁFICA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R696c RODRIGUES, FABRICIO AUGUSTO DOS SANTOS.
ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
REVESTIMENTO DE COBRE/NANOTUBOS DE CARBONO
DOPADOS COM IODO EM FIOS DE ALUMÍNIO LIGA 1350 /
FABRICIO AUGUSTO DOS SANTOS RODRIGUES. — 2023.
101 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2023.

1. Nanotubos de Carbono dopados. 2. Eletrodeposição. 3.
Linhas de Transmissão. 4. Cabos de Alumínio. 5. Cabos
elétricos nanoestruturados. I. Título.

CDD 620.5

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos
é um oceano.” Isaac Newton

DEDICATÓRIA

À minha família, minha esposa Enara Azevedo, aos meus filhos Eloísa, Felipe e Vitória, e aos meus pais, Mário Rodrigues e Maura Rodrigues, por todo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS pela vida, saúde e por me conduzir em meus caminhos orientando minhas decisões nos momentos mais difíceis, esta força foi fundamental para completar mais um desafio. Agradeço à minha esposa, Enara Azevedo, pela compreensão, motivação, amizade, amor, carinho e apoio irrestrito, em todos os momentos ao longo desta caminhada. Aos meus filhos, Eloísa, Felipe e Vitória, pelo carinho e toda a alegria que me proporcionam e por serem a motivação de mais uma conquista, sem vocês seria muito mais difícil. Aos meus pais, Mário e Maura por todo sacrifício que passaram para dar a melhor educação e oportunidades aos filhos, sem vocês eu não teria chegado até aqui.

Agradeço ao professor Dr. Marcos Allan Leite dos Reis, pela confiança, pela amizade e paciência, agradeço a oportunidade de ter um profissional do seu nível como orientador de Mestrado e Doutorado, tenho imenso orgulho de tê-lo como um dos responsáveis pela minha formação profissional e pessoal. Agradeço ao professor Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca pelos conselhos, apoio e compreensão.

Aos meus amigos de pesquisa do LabNano3D, em particular, a doutoranda Paula Pinheiro pelo auxílio no desenvolvimento desta pesquisa e por estar presente em todos os momentos no decorrer do meu Doutorado. Agradeço a Universidade Federal do Pará (UFPA) Campus Belém e a seus colaboradores.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODENA) por auxiliarem no desenvolvimento das pesquisas. Agradeço ao professor Dr. Eduardo de Magalhães Braga por disponibilizar o acesso aos equipamentos dos laboratórios de Engenharia Mecânica, cooperando para o desenvolvimento das análises. À UFPA campus Abaetetuba, pela liberação da utilização do Laboratório de Química, Laboratórios de física e Laboratório de pesquisa LAMOSIC.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFGA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (Dr. Eng.)

ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO DE COBRE/NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS COM IODO EM FIOS DE ALUMÍNIO LIGA 1350

Fabício Augusto dos Santos Rodrigues

Setembro/2023

Orientador: Prof. Dr. Marcos Allan Reis Leite dos Reis

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Nanocompósitos baseados em cobre e nanotubos de carbono (Cu/NTC) em matriz metálica vem proporcionando melhorias nas propriedades elétricas e térmicas dos materiais, apresentando grande potencial de aplicação em áreas como o setor elétrico. Grandes desafios são encontrados na transmissão e distribuição de energia elétrica, como perdas técnicas, principalmente por efeito Joule, resultando em baixa eficiência dos condutores convencionais de alumínio (Al). Neste sentido, novos condutores nanoestruturados foram desenvolvidos baseados em cobre/nanotubos de carbono funcionalizados e dopados com iodo (Cu/NTC-f), como revestimento de fios de alumínio Al 1350, utilizando o processo de deposição eletroforética em solução de CuSO_4 , sob correntes elétricas de 1,2 A, 1,5 A e 1,8 A, foram investigados quanto as suas propriedades elétricas e mecânica. Os condutores Al@Cu/NTC-f foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura; difração de raios-X; espectroscopia Raman; ensaio de tração, além de medições elétricas, em temperatura ambiente e sob aquecimento, via ponte de Kelvin. Os resultados mostram um aumento de aproximadamente 18% do IACS com boa estabilidade sob aquecimento em comparação ao condutor de Al comercial Al 1350, devido as propriedades intrínsecas dos NTCs, funcionalização, boa dispersão e ao efeito dopante do iodo, confirmado por espectroscopia Raman com efeitos *redshifts* nas sub-bandas de G_{int} e G_{ext} . A morfologia característica dos filmes finos de Cu/NTC-f, apresentaram estruturas piramidais, aglomerados, estruturas de cobre envolveram os NTCs, bem como NTCs eletrodepositados homogeneamente no substrato de Al com boa cristalinidade, cultivados nas direções CuI (311) e Cu (220), Cu (200), favorecendo a formação de filmes finos com boa cristalinidade.

Este método de eletrodeposição de Cu/NTC-f na superfície de fios metálicos mostra-se promissor para a produção de condutores metálicos nanoestruturados de alta ampacidade, estabilidade térmica, baixa densidade e alto desempenho, aplicados em linhas de transmissão de energia elétrica.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono dopados, Eletrodeposição, Linhas de Transmissão, Cabos de Alumínio, Cabos elétricos nanoestruturados.

Abstract of the thesis presented to PRODERNA / UFPA as part fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resource Engineering (D. Eng.)

ELECTRODEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF COPPER COATING / CARBON NANOTUBE DOPED WITH IODINE ON 1350 ALUMINUM ALLOY WIRES

Fabício Augusto dos Santos Rodrigues

September/2023

Advisor: Prof. Dr. Marcos Allan Reis Leite dos Reis

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural Resources

Nanocomposites based on copper and carbon nanotubes (Cu/NTC) in metallic matrix have been providing improvements in the electrical and thermal properties of materials, presenting great potential for application in areas such as the electrical sector. Great challenges are encountered in the transmission and distribution of electrical energy, such as technical losses, mainly due to the Joule effect, resulting in low efficiency of conventional aluminum (Al) conductors. In this sense, new nanostructured conductors were developed based on functionalized copper/carbon nanotubes and doped with iodine (Cu/NTC-f), as a coating for Al 1350 aluminum wires, using the electrophoretic deposition process in copper sulfate solution, under electrical currents of 1.2 A, 1.5 A and 1.8 A, were investigated for their electrical and mechanical properties. Al@Cu/NTC-f conductors were characterized by scanning electron microscopy; X-ray diffraction; Raman spectroscopy; tensile test, in addition to electrical measurements, at room temperature and under heating, via Kelvin bridge. The results show an increase of approximately 18% of the IACS with good stability under heating compared to the commercial aluminum conductor Al 1350, due to the intrinsic properties of the NTCs, functionalization, good dispersion and the doping effect of iodine, confirmed by Raman spectroscopy with redshifts in the Gint and Gext subbands. The characteristic morphology of the thin films of Cu/NTC-f, presented pyramidal structures, agglomerates, copper structures involved the NTC, as well as NTC homogeneously electrodeposited in the aluminum substrate with good crystallinity, cultivated in the directions (311) and Cu (220), Cu (200), favoring the formation of thin films with good crystallinity. This method of electrodeposition of Cu/NTC-f on the surface of metallic wires

shows promise for the production of nanostructured metallic conductors of high ampacity, thermal stability, low density and high performance, applied in electric power transmission lines.

Keywords: Doped Carbon Nanotubes, Electrodeposition, Transmission Lines, Aluminum Cables, Nanostructured electrical cables.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	Xiii
LISTA DE TABELAS.....	Xvi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	Xvii
LISTA DE UNIDADES DE MEDIDAS.....	Xxi
1- INTRODUÇÃO.....	23
1.1- MOTIVAÇÃO.....	26
1.2- OBJETIVOS.....	28
1.2.1- Objetivos gerais.....	28
1.2.2- Objetivos específicos.....	28
1.3- CONTRIBUIÇÕES DATESE.....	28
1.4- ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	29
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1- LINHAS DE TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA.....	30
2.2- NANOCOMPÓSITOS.....	31
2.2.1- Nanocompósitos em matriz metálica.....	33
2.2.1.1- Nanocompósitos à base de NTCs em matriz de alumínio.....	35
2.2.1.2- Nanocompósitos à base de NTCs em matriz de cobre.....	38
2.3- PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	42
2.3.1- Deposição eletroforética (EPD).....	42
2.3.1.1 - Deposição eletroforética (EPD) de cobre em matriz metálica.....	43
2.3.1.2 Deposição eletroforética de nanotubos de carbono.....	44
2.3.2- Parâmetros que influenciam na deposição eletroforética.....	45
2.3.3- NTCs dopados no processo EPD.....	48
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1- MATERIAIS.....	50
3.2- MÉTODOS.....	51
3.2.1- Processo e preparação do revestimento nanoestruturado.....	51
3.2.2- Caracterização das amostras.....	54
3.2.2.1- Caracterização Morfológica	54
3.2.2.2- Caracterização Cristalográfica	54
3.2.2.3- Caracterização Vibracional	54

3.2.2.4- Caracterização Elétrica	55
3.2.2.5- Caracterização Mecânica	55
3.2.2.6- Análise estatística	56
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
4.1- MORFOLOGIA DO FIO PADRÃO DE ALUMÍNIO 1350.....	57
4.2- MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO DE COBRE.....	57
4.3- MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO NANOESTRUTURADO Al@Cu/NTC-f.....	58
4.4- MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO Al@Cu*NTC-f (1.2)	64
4.5- CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA POR DRX.....	65
4.6- CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	71
4.7- CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FIOS CONVENCIONAIS E NANOESTRUTURADOS.....	77
4.8- CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS FIOS CONVENCIONAIS E NANOESTRUTURADOS.....	86
5- CONCLUSÃO.....	88
6- SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
ANEXO A.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema da célula eletrolítica no processo EPD.....	25
Figura 2- Esquema de compósitos e nanocompósitos.....	32
Figura 3- Número de publicações pesquisadas no banco de dados da <i>Scopus</i> *(2023 de janeiro a maio).....	34
Figura 4- Resistividade elétrica das amostras de Al à temperatura ambiente	36
Figura 5- Número de publicações pesquisadas no banco de dados da <i>Scopus</i> *(2023 de janeiro a maio)	39
Figura 6- Esquema do tratamento do fio de Al 1350.....	51
Figura 7-Esquema do revestimento dos fios de alumínio com Cu via eletrólise.	52
Figura 8- Preparação das soluções eletroforéticas baseadas em Cu/NTC-f.....	53
Figura 9- Esquema do processo eletroforético para o revestimento nanoestruturado dos fios de alumínio previamente cobreados.....	53
Figura 10- Esquema da montagem da ponte Kelvin.....	55
Figura 11- (a) Micrografia MEV com ampliação de 667× e (b) mapa EDS do fio Al 1350.....	57
Figura 12- Morfologia do fio Al@Cu (a) Micrografia MEV com ampliação de 553×. (b) Micrografia com ampliação de 11.100 x (c) Micrografia com ampliação de 11.00x.....	58
Figura 13- Morfologia do fio Al@Cu/NTC-f (1.2 (a) Mapa EDS. (b) gráfico EDS. (c) Micrografia MEV com ampliação de 667×. (d) Micrografia com ampliação de 2.000× mostra um revestimento homogêneo. (e) Micrografia com ampliação de 50.000× mostra estruturas piramidais (seta amarela) e aglomeração de cobre (seta vermelha). (f) Micrografia com ampliação de 50.000× mostra NTC revestido por cobre (seta branca)	59
Figura 14- Morfologia do fio Al@Cu/NTC-f (1.5). (a) Mapa EDS. (b) gráfico EDS. (c) Micrografia MEV com ampliação de 667× mostra rugosidade e pontos claros. (d) Micrografia com ampliação de 20.000× com uma região sem nanorevestimento. (e) Micrografia com ampliação de 50.000× mostra algumas estruturas de cobre. (f) Micrografia com ampliação de 50.000× com morfologia em forma de nanofolhas.....	61

Figura 15- Morfologia do fio Al@Cu/NTC-f (1.8). (a) Mapa EDS. (b) gráfico EDS. (c) Micrografia MEV com ampliação de 667× mostrando muita rugosidade. (d) Micrografia com ampliação de 20.000× mostra morfologias triangulares. (e) Micrografia com ampliação de 50.000× mostra estrutura de couve-flor. (f) Micrografia com ampliação de 50.000× sobre a região limitada pelo retângulo vermelho da micrografia em c.....	63
Figura 16- Morfologia do fio Al@Cu*NTC-f (1.2). (a) Micrografia MEV com ampliação de 551× mostrando muita rugosidade. (b) Micrografia com ampliação de 5530× (c) Micrografia com ampliação de 11.100×.....	65
Figura 17- Padrões de DRX das amostras em pó de NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f(1.2)	65
Figura 18- Padrões de DRX das amostras NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8)	69
Figura 19- Espectro Raman das amostras (a) NTC-f, (b) Al@Cu/NTC-f (1.2), (c) Al@Cu/NTC-f (1.5) e (d) Al@Cu/NTC-f (1.8)	72
Figura 20- Razões de intensidade de pico relacionadas aos defeitos e grafitação dos tubos mais externos e grau de carbono amorfo obtidos para diferentes amostras, com as áreas relativas normalizadas pela área do NTC-f para cristalinidade e amorfo.....	74
Figura 21- (a) Deslocamentos e (b) variações de FWHM das sub-bandas G_{int} e G_{ext} das amostras Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) em comparação com a amostra NTC-f como recebida.....	75
Figura 22- (a) Deslocamentos e (b) variações de FWHM das sub-bandas $2D_{int}$ e $2D_{ext}$ das amostras Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) em comparação com a amostra NTC-f recebida.....	77
Figura 23- Comparação entre os valores de IACS dos fios convencionais Al 6201, Al 1120 e Al 1350 com o fio Al@Cu e os fios nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu*NTC-f (1.2) e Al 6061@NTC-f, a temperatura ambiente. Valores de Al 1120 e Al 6201A extraídos de ACL Cables PLC (2022). *Valor de Al 6061@NTC-f extraído de RODRÍGUEZ-SALINAS <i>et al.</i> (2020)	78

Figura 24- Comparação entre os valores IACS das amostras Al 1350 e Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8) e Al@Cu medidos em função do aquecimento de 25 à 50 °C.....	81
Figura 25- Comparação entre as resistividades elétricas dos fios convencionais Al 6201A, Al 1120 e Al 1350 com o fio Al@Cu e os fios nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8), Al@Cu*NTC-f(1.2) e Al 6061@NTC-f, em temperatura ambiente. Valores de Al 1120 e Al 6201A extraídos de ACL Cables PLC (2022). *Valor de Al 6061@NTC-f extraído de RODRÍGUEZ-SALINAS <i>et al.</i> (2020)	83
Figura 26- Comparação entre os valores IACS das amostras Al 1350 e Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8) e Al@Cu medidos em função do tempo.....	84
Figura 27- Curva tensão-deformação a partir de ensaio de tração das amostras Al 1350, Al@Cu/NTC-f (1,2) e Al@Cu.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de diferentes materiais para comparação com nanotubos de carbono.....	24
Tabela 2 - Propriedades elétricas e térmicas de materiais condutores.....	24
Tabela 3- Resultados dos ensaios mecânicos e tamanho de cristalino.....	36
Tabela 4 - Valores das propriedades mecânicas de Al puro e nanocompósito Al/NTCs.....	37
Tabela 5- Resultados de tamanho de grão e condutividades das amostras	40
Tabela 6- Dados de teste de propriedades de tração, compressão e condutividade das amostras.....	42
Tabela 7- Composição química elementar da liga Al 1350.....	50
Tabela 8- Propriedades mecânica do fio de alumínio Al 1350	50
Tabela 9- Propriedades Elétrica e Térmica do fio de alumínio Al 1350	50
Tabela 10- Identificação das amostras do fio de alumínio padrão e dos fios nanoestruturados.....	53
Tabela 11- Valores de FWHM e porcentagem de Al nas amostras em pó de NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1.2)	67
Tabela 12- Tamanhos de cristalitos e porcentagem de Cu em amostras em pó de NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f(1.2)	68
Tabela 13- Valores de FWHM e porcentagem de Al nas amostras de NTC-f, Al@Cu, Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8)	69
Tabela 14- Tamanhos de cristalitos e porcentagem de Cobre metálico em amostras de NTC-f, Al@Cu, Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f(1.8)	70
Tabela 15- Picos Raman obtidos a partir de deconvoluções Lorentzianas das bandas D-, G.....	73
Tabela 16- Picos Raman obtidos a partir das deconvoluções Lorentzianas da banda 2D.....	73
Tabela 17- Resultados da Análise da Variância (ANOVA) via <i>software Past</i>	78
Tabela 18- Resultados Teste Tukey via <i>software Past</i>	79
Tabela 19- Resultados do IACS dos condutores em relação ao condutor padrão al 1350 a temperatura ambiente.....	79

Tabela 20- Resultados dos IACS em relação ao fio padrão a 50 °C	82
Tabela 21- Resultados dos tempos para alcançar 50 °C e IACS (%) e seus percentuais de redução em 27 min	85
Tabela 22- Propriedades mecânicas das amostras Al 1350, Al@Cu/NTC-f(1.2) e Al@Cu após ensaio de tração	86
Tabela 23- Resultados da Análise da Variância (ANOVA) via <i>software Past</i> . Dados do limite de resistência.....	87

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

2D _{int}	Sub-banda 2D relacionada aos diâmetros internos dos nanotubos de carbono no espectro Raman
2D _{ext}	Sub-banda 2D relacionada aos diâmetros externos dos nanotubos de carbono no espectro Raman
ANOVA	Análise de variância
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACD	Amorphous carbon degree
Al	Alumínio
Al 1120	Liga de alumínio 1120
Al 6061@NTC-f	Liga de Alumínio 6061 revestida com nanotubos de carbono funcionalizados
Al-6101	Liga de alumínio da série 6101
Al 6201 ^a	Liga de alumínio 6201 ^a
Al@Cu	Alumínio 1350 revestido com cobre
Al@Cu/NTC-f	Alumínio 1350 revestido com cobre/nanotubos de carbono funcionalizados
Al/NTC	Alumínio/Nanotubos de carbono
ASTM	American Society for Testing and Materials
ACSR	Aluminium conductor steel reinforced
Au	Ouro
B-NTC/Cu	Compósito de matriz de cobre reforçado com nanotubos de carbono não revestido
CAA	Cabos com alma de aço
CCP	Corrente contínua pulsada
CMM	Compósitos em matriz metálica
COOH	Ácido carboxílico
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre
Cu-Ni	Cobre-níquel
Cu/NTC	Cobre/Nanotubos de carbono
Cu@NTC/Cu	Compósito de matriz de cobre reforçado com nanotubos de carbono

	revestido com cobre
(Cu/NTCPM)	Cobre/Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
CuSO ₄	Sulfato de cobre
CVD	Chemical Vapor Deposition
CTE	Coefficientes de expansão térmica
D	Tamanho de cristalito
D _{AL}	Componente acústico longitudinal no espectro Raman
D _c	Pico relacionado ao grau de carbono amorfo no espectro Raman
D _D	Pico do lado direito na banda D do espectro Raman
D _E	Pico do lado esquerdo na banda D do espectro Raman
DMF	Dimetilformamida
D _{OL}	Componente óptico longitudinal do fônon no espectro Raman
DRX	Difração de raio-x
EPD	Electrophoretic deposition
Fe	Ferro
FWHM	Full width at half maximum
G _{int}	Sub-banda G relacionada aos diâmetros internos dos nanotubos de carbono no espectro Raman
G _{ext}	Sub-banda G relacionada aos diâmetros externos dos nanotubos de carbono no espectro Raman
IACS	Padrão Internacional de Cobre Recozido
Ibr	Iodo monobrometo
Icl	Monocloreto de iodo
K	Constante
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
Mg	Magnésio
MMA	Matriz metálica de alumínio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
Ni&Cu@NTC/Cu	Nanocompósito de matriz de cobre reforçado com nanotubos de carbono revestido com níquel&cobre
Ni@NTC/Cu	Nanocompósito de matriz de cobre reforçado com nanotubos de

	carbono revestido com níquel
NTC	Nanotubo de carbono
NTCs	Nanotubos de carbono
NTC-f	Nanotubos de carbono funcionalizados
NTCPMs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NTCPM-COOH	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico
NTCPS	Nanotubos de carbono de paredes simples
OH	Hidroxila
PC	Corrente pulsada
PO	Sobrepotencial pulsante
PES/NTCPM-f	Película de poliétersulfona/nanotubos de carbono de parede múltiplas funcionalizados
RC	Corrente reversa
Si	Silício
Sint	Sinterizadas
Sint/Ext	Sinterizadas-extrudadas
Sint/TT	Sinterizadas-tratadas termicamente
Ti	Titânio
US\$	Dólar
LETRAS	
GREGAS	
B	Beta
Λ	Lambda
Σ	Sigma
Θ	Theta
Z	Zeta

LISTA DE UNIDADES DE MEDIDAS

GPa	Gigapascal
TPa	Terapascal
W/mK	Watts por metro kelvin
S cm ² /g	Siemens centímetro quadrado por grama
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
S/m	Siemens por metro
Nm	Nanômetros
M	Metro
Å	Angstrom
Ωm	Ohms metro
MPa	Megapascal
HV	Dureza Vickers
S/cm	Siemens por centímetro
S cm/g	Siemens centímetro por grama
μm	Micrômetros
mg/mL	Miligramas por mililitros
Hz	Hertz
Ω/sq	Ohms por quadrado
g/L	Gramas por litro
H	Hora
Mm	Milímetros
°C	Grau Celsius
L	Litro
Rpm	Rotação por minuto
V	Volt
A	Ampère
S	Segundos
G	Gramas
ml	Mililitros
Min	Minutos
Mg	Miligramas
kV	Kilovolts

mA	Miliampère
eV	Elétron-volt
W	Watts
°	Grau

1- INTRODUÇÃO

A crescente demanda na área de condutores de energia elétrica intensificou o foco no desenvolvimento de novos materiais que se mostram mais condutores (PAPAGEORGIU *et al.*, 2020) e as exigências de ampacidade das linhas aéreas de transmissão são cada vez maiores (LI *et al.*, 2022). Os condutores elétricos adequados requerem análises de desempenho que, por sua vez, exigem um conhecimento abrangente das propriedades elétricas e térmicas dos materiais, bem como: do seu desempenho mecânico; seu comportamento em baixa e alta temperatura; expansão térmica adequada e resistência à corrosão (PARK *et al.*, 2021).

Neste contexto, os condutores de cobre (Cu) e alumínio (Al) são tradicionalmente usados para geração, transmissão, distribuição, equipamentos elétricos, eletrônicos e comunicações de energia. Porém, existe a necessidade de melhorar a eficiência na condução, logo é fundamental que se desenvolva materiais com propriedades avançadas, cabos com menores densidades e com alta condutividade elétrica e térmica, além de apresentarem alta ampacidade (PARK *et al.*, 2021), boa resistência à tração (RODRIGUES *et al.*, 2017), resistência à fluência e à corrosão (ZHENG *et al.*, 2021), utilizando nanotubos de carbono (NTCs) para melhorar a eficiência energética dos sistemas elétricos.

A descoberta dos NTCs por Iijima, em 1991 (KUMANEK *et al.*, 2019), despertou grande interesse em novas pesquisas, gerando perspectivas tecnológicas para diversos setores, tais como o setor elétrico, com a expectativa de revolucionar várias fronteiras no campo da nanotecnologia (BEHABTU *et al.*, 2013). Os NTCs são uma forma alotrópica sintética de carbono com ligações C–C e hibridização sp^2 . Geometricamente, nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPSs) assemelham-se a uma folha de grafeno enrolada em uma forma cilíndrica, ou no caso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs), assemelham-se a várias folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica (CHU *et al.*, 2010). Esses nanomateriais apresentam propriedades excepcionais de resistência à tração maior do que as fibras sintéticas Kevlar (LOAYZA *et al.*, 2019), módulo de Young de 1,0 TPa (que é cinco vezes a rigidez do que o aço) (ABDALLA *et al.*, 2015), e baixa densidade (ZHANG *et al.*, 2019), 1/6 da densidade do aço conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de diferentes materiais para comparação com nanotubos de carbono.

Amostras	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração (GPa)	Densidade (g/cm ³)
NTCPMs/NTCPSs	~1000	~100–200	~0,7–2,1
AÇO COMUM	210	1,3	7,8
KEVLAR	60	3,6	1,44

Fonte: Adaptado de abdalla *et al.* (2015)

Os NTCs apresentam condutividade térmica elevada, maior que 3.000 W/mK, sendo muito superior ao Cu e Al. Conforme Tabela 2, também percebemos maior capacidade de transporte de corrente elétrica e maior condutividade elétrica, quando comparado com materiais como Al e Cu puros.

Tabela 2 - Propriedades elétricas e térmicas de materiais condutores.

Amostras	Condutividade Elétrica (S/cm)	Condutividade Térmica (W/m k)	Ampacidade (A/cm ²)
NTCs	10 ⁶ –10 ⁷	>3000	> 10 ⁹
COBRE PURO	6 × 10 ⁷	400	10 ⁷
ALUMÍNIO PURO	3,5 × 10 ⁷	230	10 ²

Fonte: Adaptado de abdalla *et al.* (2015); Kausar (2018)

Atualmente, os NTCs são integrados a outros materiais formando nanocompósitos, tais como os baseados em cobre/nanotubos de carbono (Cu/NTCs). Espera-se que os NTCs atuem como redutores de peso, tornando os compósitos mais leves, além de transmitir suas propriedades multifuncionais excepcionais em nanoescala às matrizes metálicas para produzir compósitos com alta performance (SUNDARAM *et al.*, 2018). O desenvolvimento de novos materiais à base de Cu/NTCs atraiu a atenção dos pesquisadores, devido as suas excelentes propriedades de ultraresistência mecânica, alta condutividade elétrica e térmica (CHEN *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2021).

Bazbouz *et al.* (2021) mostraram que fios de cobre/nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Cu/NTCPMs) têm 2/3 do peso de fios de cobre puro e condutividade elétrica específica de aproximadamente $9,38 \times 10^4$ S cm²/g, que é 45% maior do que o IACS (*International annealed copper standard*) do Cobre puro. Além disso, a ampacidade dos fios Cu/NTCPMs foram quatro a seis vezes maior do que os fios de cobre. Subramaniam *et al.* (2013) confirmam que fios condutores de Cu/NTCs apresentaram menor dependência da condutividade elétrica em função da temperatura, quando comparado ao fio de cobre puro, destacando o benefício do composto Cu/NTCs. Deste modo, há grandes expectativas que

este sistema seja aplicado em novos materiais para interconexões (CHEN *et al.*, 2020; MILOWSKA *et al.*, 2017), eletrônicos portáteis (DANESHVAR *et al.*, 2020), chip de silício (MOHAMED *et al.*, 2016), além do desenvolvimento de novos condutores elétricos nanoestruturados (PARK *et al.*, 2021).

A fabricação de nanomateriais à base de NTCs podem ser alcançadas por uma variedade de métodos, sendo o processamento da metalurgia do pó e a deposição eletroquímica as duas principais abordagens desenvolvidas para a fabricação de nanocompósito Cu/NTCs. O processamento de pó, geralmente, envolve a fabricação de nanocompósitos de NTCs misturando pós de NTCs e Cu, Al, Mg (magnésio) seguido de compactação e métodos de mistura por moagem de bola e ultrassom. Porém, a rota muito mais utilizada é a rota de deposição eletroforética (EPD, do inglês *electrophoretic deposition*) que pode ser aplicada para depositar NTCs e Cu a partir de dispersões de NTCs carregados em soluções de íons de Cu (SUNDARAM *et al.*, 2018), utilizando células eletrolíticas, eletrodos e uma fonte de tensão, conforme a Figura 1.

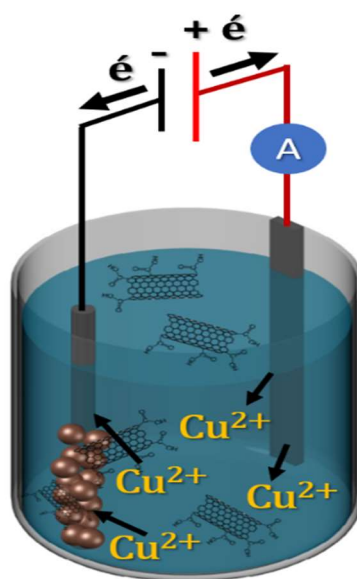


Figura 1- Esquema da célula eletrolítica no processo EPD.

A deposição via EPD é um método de processamento coloidal que está ganhando interesse crescente por ser uma técnica simples e versátil para a manipulação e deposição de nanopartículas e NTCs. Contudo, exige a análise de alguns parâmetros como: tempo de deposição, campo elétrico aplicado entre os eletrodos, materiais do eletrodo e contra eletrodo, tipo de substrato, assim como a utilização de NTCs funcionalizados (NTC-f), NTCs puros, com ou sem elemento dopante na solução eletroforética (LI e FAHRENTHOLD,

2018). Soluções eletroforéticas adequadas para o banho EPD devem apresentar boa estabilidade para que seja possível produzir um revestimento homogêneo e de boa qualidade (SU e ZHITOMIRSKY, 2013).

Dessa forma, o processo EDP utilizando NTCs é promissor para desenvolver revestimento nanoestruturado baseado em Cu/NTCs para aumentar a eficiência dos cabos de Al comerciais 1350 utilizados nas linhas de transmissão, visto as propriedades avançadas dos NTCs e o processo de dopagem.

1.1- MOTIVAÇÃO

A tecnologia tradicional de transmissão e distribuição de energia apresenta vários desafios, tais como: a necessidade de reduzir as perdas técnicas significativas de energia, como pontos quentes (LEPAK-KUC *et al.*, 2018); corrosão em conexões e cabos, pois os condutores metálicos convencionais sofrem degradação significativa ou falha completa em seu desempenho quando submetidos a ambientes de oxidação severa (KREISLOVA *et al.*, 2013; LEPAK-KUC *et al.*, 2018); falhas mecânicas; falhas por fadiga; eletromigração (LIENIG, 2013; SUBRAMANIAM *et al.*, 2013); histerese; por correntes Foucault e perdas por efeito Joule (QUEIROZ *et al.*, 2010). Tais problemas levam pesquisadores a desenvolverem formas mais eficientes e viáveis para transmissão de energia (ZHANG *et al.*, 2019).

Nos países em desenvolvimento, estima-se que cerca de 20% das perdas de energia ocorram nas redes de transmissão e distribuição (RODRIGUES *et al.*, 2021). No Brasil, em 2020, as perdas técnicas chegaram a 7,5% e geraram um custo em torno de US\$ 1,6 bilhão, obtido pela multiplicação dos valores pelo preço médio da energia nos processos tarifários, sem considerar impostos, segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (2021). Neste cenário, os condutores baseados em nanocompósitos oferecem propriedades vantajosas em comparação aos condutores convencionais de metais e suas ligas (TEHRANI, 2021), como densidade inferior ao cobre ($8,96 \text{ g/cm}^3$). A densidade para NTCPSs e para NTCPMs é $1,3 \text{ g/cm}^3$ e $2,1 \text{ g/cm}^3$, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2019). Além disso, a capacidade máxima de transporte de corrente de NTCs é 100 vezes maior do que Cu no vácuo (SUNDARAM *et al.*, 2017) e apresentam melhor resistência a ambientes mecanicamente ou quimicamente agressivos (TEHRANI, 2021).

As alternativas para resolver estas dificuldades enfrentadas por condutores convencionais poderão ser aplicadas com o desenvolvimento de novos condutores

nanoestruturados. Neste sentido, os NTCs têm características peculiares, tais como: condutividade elétrica e térmica maiores que a do cobre; são 10 vezes mais resistentes que o aço e possuem apenas 1/6 de sua densidade; apresentam elevado módulo de Young (SUÁREZ *et al.* 2016), além de serem resistentes à corrosão. Os NTCs com características de transporte de carga são conhecidos como condutores balísticos (PÉRES-GARRIDO e URBINA, 2002), assim, essa propriedade interessante pode ser aplicada para desenvolver nanomateriais em matriz metálica para produzir um condutor de Al reforçado que atenda as especificações para a transmissão de energia elétrica.

O sistema Cu/NTCs é candidato promissor para a fabricação de cabos condutores mais eficientes, considerando as propriedades dos NTCs, cuja condutividade elétrica tão alta quanto 10^8 S/m para NTCPSs é maior do que a do cobre ($\approx 10^7$ S/m), além de possuir coeficiente de expansão térmica comparável ao do silício, excelente desempenho mecânico com módulo de Young e força na faixa de 1,0 TPa e 50 GPa, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2019) e resistência à corrosão (LOAYZA *et al.*, 2019). O desenvolvimento de compósitos de Cu/NTCs surge para cumprir uma crescente demanda por substitutos do cobre, com melhores desempenhos elétricos, térmicos e mecânicos. E como alternativas mais leves para cabos elétricos e de dados, que são necessários em automóveis e aeronaves para aumentar a eficiência no processo de combustão.

Na eletrônica, melhores interconexões e gerenciamento térmico em componentes de cobre com maior corrente e estabilidade térmica são necessárias para permitir a miniaturização do dispositivo com elevação da sua funcionalidade. Há muitos desafios a serem resolvidos com Cu/NTCs para substituir cobre em aplicações da vida real. O primeiro grande desafio é fabricar Cu/NTCs com desempenhos gerais superiores aos do Cu puro. O segundo grande desafio é para industrializar e transferir o processo da bancada do laboratório para a aplicabilidade (SUNDARAM *et al.*, 2018).

Neste sentido, a presente pesquisa é uma alternativa para desenvolver condutores nanoestruturados, baseados em Cu/NTCs dopados com iodo, com propriedades elétricas e térmicas avançadas que, poderão ser aplicados nas linhas de transmissão de energia elétrica com intuito de reduzir as perdas técnicas, operando como condutores mais leves e com maiores ampacidades, tendo boa propriedade passivadora e mantendo suas propriedades mecânicas adequadas de operação, o que refletirá na melhor eficiência das linhas de transmissão de energia elétrica com redução de custos de manutenção.

1.2- OBJETIVOS

1.2.1- Objetivo Geral

Desenvolver revestimento nanoestruturado baseado em Cu/NTCs via deposição eletroforética para aumentar a ampacidade de cabos de alumínio comerciais 1350 utilizados nas linhas de transmissão.

1.2.2- Objetivos Específicos

- Incorporar Cu/NTCs em substrato de alumínio via deposição eletroforética;
- Analisar os parâmetros adequados para o desenvolvimento dos nanocompósitos;
- Avaliar a influência dos parâmetros de eletrodeposição na morfologia, na assinatura vibracional e na estrutura cristalina do revestimento nanoestruturado;
- Comparar, em temperatura ambiente, o desempenho elétrico do fio convencional e dos fios nanoestruturados;
- Comparar, sob variação de temperatura, o desempenho elétrico do fio convencional e dos fios nanoestruturados;
- Analisar a resistência à tração dos fios fabricados e comparar com o fio convencional;
- Analisar a influência da funcionalização e dopagem dos NTCs utilizados no revestimento superficial de Cu/NTCs;
- Comparar a eficiência dos condutores nanoestruturados com condutores convencionais de transmissão de energia elétrica.

1.3- CONTRIBUIÇÕES DA TESE

- Aprofundamento do conhecimento sobre nanoestruturas de carbono e sua utilização no processo de eletrodeposição;

- Incorporação de nanomateriais em fios condutores para aplicações em sistemas elétricos;

- Estudo sobre os efeitos da dopagem com iodo em revestimentos nanoestruturados à base de nanotubos de carbono funcionalizados.

1.4- ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A revisão bibliográfica abordará o sistema elétrico e seus desafios com foco em cabos condutores de Al, seguindo do desenvolvimento de nanomateriais baseados em NTCs, além da sua empregabilidade em várias áreas, com foco no processo de produção de nanocompósitos via deposição eletroforética em matriz metálica.

Em materiais e métodos serão apresentadas as propriedades padrão do substrato e uma descrição do processo de revestimento do substrato de AL por Cu/NTCs via deposição eletroforética é detalhada, bem como o planejamento dos experimentos, equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.

Os resultados e as discussões serão apresentados abordando a morfologia, cristalinidade, modos vibracionais e condutividade elétrica dos fios sem e com revestimento nanoestruturado. As discussões convergem para o objetivo principal, que é o desenvolvimento de um revestimento a base de Cu/NTCs, com diferentes tensões com foco nos melhores resultados.

Na conclusão, serão apresentadas análises sobre os resultados derivados dos estudos realizados, seguida pelas sugestões de trabalhos futuros.

No Anexo A é apresentado o artigo publicado na revista *metals*, com título "Electrical Properties of Iodine-Doped Cu/f-CNT Coated Aluminum Wires by Electrophoresis with Copper Sulfate Solution", baseado em alguns resultados obtidos por esta pesquisa, que também foi aceito para ser apresentado no XXI SBPMAT 2023.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- LINHAS DE TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

As linhas de transmissão são a parte principal da linha aérea e desempenham o papel de transmitir energia elétrica da fonte de alimentação ao centro de carga de energia (ZHENG *et al.*, 2021). Há necessidade de transmissão de energia por grandes distâncias em tensões cada vez mais maiores (FOGGI *et al.*, 2020), então é importante reduzir as perdas por efeito joule. Além disso, as linhas aéreas de transmissão cobrem a maior área em todo o sistema, e eles estão expostos a complexas condições ambientais. Muitos tipos de eventos naturais ameaçam as linhas de transmissão, como: raios, vento forte, tempo quente, etc. (YAO *et al.*, 2017).

As concessionárias em todo o mundo estão investindo grandes recursos para garantir que suas redes de transmissão de energia sejam seguras e confiáveis (HATHOUT *et al.*, 2018). Economicamente, um condutor representa cerca de 40% do investimento total dos sistemas de transmissão e distribuição de energia e sua falha envolve significativas perdas. Além disso, como a carga na torre fica desequilibrada, outros componentes podem falhar, levando ao colapso da torre (FOGGI *et al.*, 2020). Isto mostra a importância do desenvolvimento de condutores de alto desempenho.

A demanda por eletricidade tem aumentado drasticamente devido ao rápido desenvolvimento da economia. De acordo com o último relatório do mercado de eletricidade da IEA (Agência Internacional de Energia), a demanda global de energia elétrica deverá aumentar 2% no ano de 2023 e 3,3% em 2024 (LI *et al.*, 2022; UJAH *et al.*, 2022a). Burks *et al.* (2009) sugeriram que nos Estados Unidos e, ao redor do mundo, chegará um ponto em que a corrente elétrica nas linhas de transmissão não conseguirá atender à demanda e à rede de transmissão, tornando-os sobrecarregados e culminando em frequentes quedas de energia, o que levará a uma crise energética na África e em algumas partes da Ásia. As exigências em relação à ampacidade das linhas aéreas de transmissão são cada vez maiores (LI *et al.*, 2022), então, novos condutores de nanocompósitos de Al tornam-se necessários, pois possuiriam maiores ampacidades, melhor estabilidade térmica, maior resistência à corrosão, além de serem mais leves, duráveis e rentáveis (UJAH *et al.*, 2022b).

O condutor do tipo CAA (condutor de alumínio com alma de aço), também conhecido como ACSR (*aluminium conductor steel reinforced*), especificado conforme a norma ABNT NBR 7270, composto por fios de Al 1350-H19, tem propriedades de elevadas

condutividades térmica e elétrica. Como a resistência mecânica do Al é baixa, o cabo possui 7 fios de aço galvanizados, dispostos internamente, constituindo o seu núcleo “alma”, que proporciona alta resistência mecânica (KREISLOVA *et al.*, 2013).

A grande maioria dos cabos em operação no Brasil são do tipo CAA (cabos com alma de Aço) formados por Al 1350 (KREISLOVA *et al.*, 2013, LI *et al.*, 2022) e apresentam vida útil de 30 a 40 anos (KREISLOVA *et al.*, 2013; WATABE *et al.*, 2017), sendo preferível em áreas com altas cargas para transferir eletricidade a longa distância (FOGGI *et al.*, 2020). Este condutor de energia elétrica apresenta alta condutividade elétrica de aproximadamente 61% IACS (*International Annealed Copper Standard*), assim como alta condutividade térmica, alta ampacidade e boa resistência à corrosão devido ao menor percentual de ferro na composição que reduz o efeito da corrosão galvânica (WATABE *et al.*, 2017), boa conformabilidade, boa soldabilidade e boa resposta à anodização (VIEIRA, 2020), além de baixo custo em relação as outras ligas de Al (KREISLOVA *et al.*, 2013).

2.2- NANOCOMPÓSITOS

Os materiais compósitos são preparados a partir da combinação de dois ou mais materiais diferentes com características químicas ou físicas distintas. O compósito resultante exibe propriedades que são distintas aos seus materiais constituintes, os quais permanecem separados e distintos dentro da estrutura final e não são mantidos juntos por ligações químicas (SINGH *et al.*, 2021). Em nanocompósitos, qualquer um dos constituintes apresenta dimensões em nanoescala com dimensões na ordem de nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), são mais leves, mais rígidos, menos quebradiços, mais resistentes aos riscos, menos porosos e melhores condutores de eletricidade do que os materiais compósitos normais (LI *et al.*, 2015; SINGH *et al.*, 2021).

Os nanocompósitos foram desenvolvidos como alternativas adequadas para superar limitações de microcompósitos convencionais, ao mesmo tempo em que apresentam desafios de preparação relacionados ao controle da composição elementar e estequiometria na fase de nanoaglomerados (BAZBOUZ *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2015). As dimensões atingem nível nanométrico e as interações nas interfaces da fase tornam-se amplamente melhoradas, e isso é fundamental para melhorar as propriedades dos materiais. Nesse contexto, a relação área/volume superficial dos materiais de reforço empregados na preparação de nanocompósitos é crucial para o entendimento de suas relações estrutura-propriedade (BAZBOUZ *et al.*, 2021).

Um polímero orgânico interagindo com argila não modificada produz compósito convencional. As pilhas de nanocamadas de argila retidas como um todo dentro da matriz polimérica impedem a intercalação de moléculas. As propriedades do compósito convencional não diferem muito do microcompósito tradicional. Por outro lado, o nanocompósito polímero-argila pode ser estruturalmente intercalado, ou melhor, esfoliado. A estrutura intercalada ocorre quando uma ou algumas camadas moleculares do polímero são inseridos dentro da galeria, enfraquecendo assim as forças eletrostáticas entre as camadas e causando o aumento do espaçamento entre camadas. No entanto, as forças eletrostáticas restantes são fortes o suficiente para manter a matriz de argila nanocamada bem ordenada (SHAHARIL, 2017).

Em um nanocompósito esfoliado, as nanocamadas são dispersas individualmente na matriz polimérica e não mais ligadas por forças eletrostáticas entre elas. Os arranjos originais da matriz são perdidos devido à ruptura das camadas causada pela expansão da galeria (espaçamento entre camadas mais de 80 -100 Å), cujos mecanismos são esquematizados na Figura 2. Portanto, cada nanocamada contribui totalmente para interações interfaciais com a matriz, resultando em maior homogeneidade de fase. O nanocompósito esfoliado exibe propriedades mais significativamente melhoradas em relação aos demais (SHAHARIL, 2017).

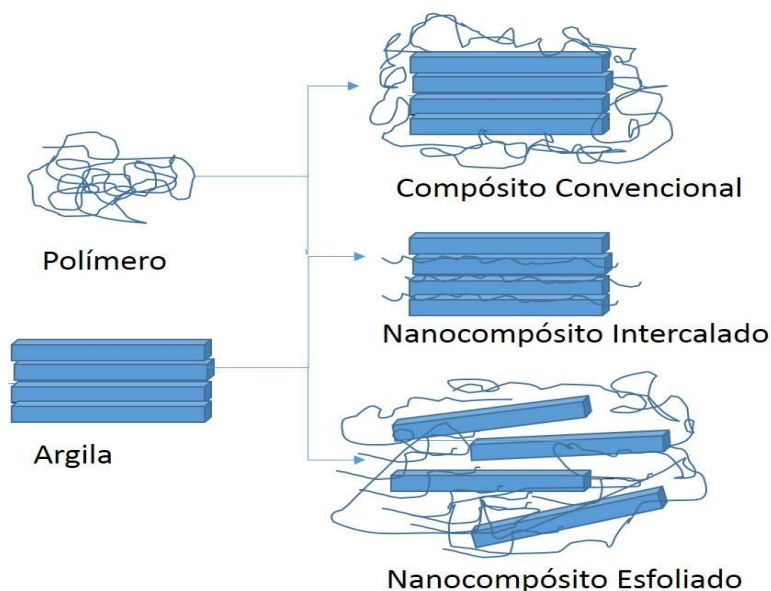


Figura 2- Esquema de compósitos e nanocompósitos.
Fonte: autoria própria.

A descoberta dos NTCs em 1991 e seu uso subsequente para fabricar nanocompósitos exibindo algumas das suas características mecânicas, térmicas e elétricas adicionaram uma nova e interessante dimensão a esta área. A possibilidade de transformar NTCs em produtos

nanocompósitos fizeram novas incursões para o processamento e aplicações de nanomateriais contendo NTCs. Atualmente, os nanocompósitos oferecem novas tecnologias e oportunidades de negócios para todos os setores da indústria (BAZBOUZ *et al.*, 2021). Segundo Fonseca (2012), numerosas investigações estão sendo conduzidas sobre o efeito dos NTCs em matrizes de polímero, metal e cerâmica. Contudo, o número de publicações sobre matriz polimérica tem um destaque particularmente grande devido a sua baixa densidade, baixo custo e facilidade de processamento, particularmente a reduzida temperatura.

Os NTCs surgiram primeiramente como agentes de reforço potencialmente excelentes para uso em metais (RADHAMANI *et al.*, 2018), polímeros (WANG *et al.*, 2022), vidros e cerâmicas (TIJJANI, *et al.*, 2022) para superar as limitações intrínsecas desses materiais e para conferir novas propriedades e funcionalidades. NTCs são uma importante classe de novos materiais para a engenharia estrutural e aplicações funcionais, pois sua alta resistência mecânica e condutividade, alta proporção de aspecto e propriedades intrínsecas tornam os NTCs o reforço mais eficaz para produzir materiais compostos (PAPAGEORGIU *et al.*, 2020), podendo ainda serem utilizados para melhorar as propriedades de cabos elétricos e componentes eletrônicos.

2.2.1- Nanocompósitos em matriz metálica

O interesse em usar NTCs como reforço em compósitos de matriz metálica é encorajado por sua incorporação bem-sucedida em compósitos de matriz polimérica de alto desempenho. No entanto, incorporar NTCs em matrizes de metal é bastante difícil devido a fatores como: sua alta tendência para aglomerar, baixa capacidade de dispersão na matriz metálica, baixa molhabilidade do carbono pelo metal devido a uma grande diferença de tensões superficiais, além da formação de um produto de reação interfacial (PAPAGEORGIU *et al.*, 2020). Danos ou destruição dos nanotubos são muitas vezes um problema por causa das altas temperaturas e ambientes reativos associados a muitos métodos de formação de matrizes metálicas (ELKADY e HASSAN, 2018). Embora as propriedades intrínsecas dos NTCs possam garantir o bom desempenho dos nanocompósitos à base de NTCs produzidos, existem vários parâmetros cujo controle pode garantir a maximização do desempenho dos NTCs nos compósitos. Alguns dos parâmetros mais importantes incluem: a dispersão e orientação dos NTCs; o comprimento do NTCs; a interação interfacial entre os NTCs e a matriz (PAPAGEORGIU *et al.*, 2020).

NTCs/Compósitos em matriz metálica (CMM) têm grande potencial como CMM reforçados com NTCs em aplicações estruturais (SUÁREZ *et al.*, 2016), além de outras aplicações. Diversas matrizes metálicas têm sido reforçadas com NTCs para estudar a viabilidade de fabricação de compósitos e suas propriedades para aplicações potenciais. Os compósitos de Ni (Níquel)/NTCs têm sido os mais pesquisados para aplicações não estruturais, enquanto os compósitos de Cu/NTCs e Al/NTCs têm recebido atenção (AGARWAL *et al.*, 2011) em muitas pesquisas com aplicações em condutores metálicos (BAZBOUZ *et al.*, 2021, RODRIGUES *et al.*, 2017) e em outras matrizes como Mg, Ti (titânio) e Si (silício), além das tentativas para incorporar NTCs em novos materiais como vidros metálicos (AGARWAL *et al.*, 2011).

A Figura 3 mostra o número de publicações pesquisadas no banco de dados da *Scopus* utilizando NTCs em matrizes de Mg, Cu e Al, desde 2013 até 2023, usando as palavras-chave "*nanocomposite carbon nanotubes aluminum matrix*"; "*copper matrix carbon nanotubes nanocomposites*" e "*nanocomposite carbon nanotubes magnesium matrix*". Conforme mostrado, a matriz de Cu tem sido a mais utilizada em nanocompósitos à base de NTCs.

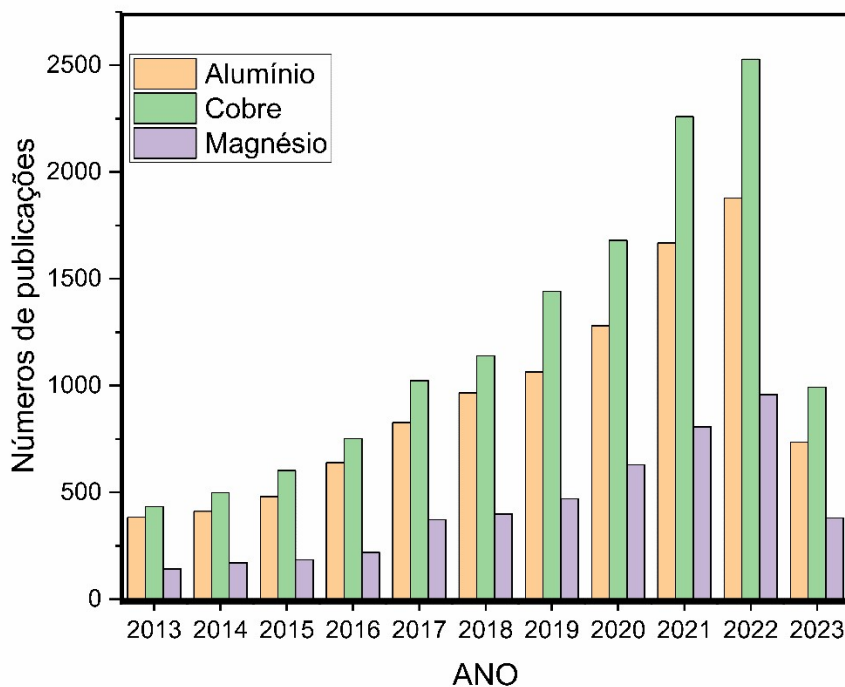


Figura 3- Número de publicações pesquisadas no banco de dados da *Scopus* *(2023 de janeiro a maio).
Fonte: Adaptado a partir do banco de dados da *Scopus*.

2.2.1.1- Nanocompósitos à base de NTCs em matriz de alumínio

O Al e suas ligas são os materiais estruturais não ferrosos mais utilizados e foram uma das primeiras escolhas para reforço com NTCs. A primeira publicação sobre o sistema metal/NTCs foi sobre Al/NTCs, em 1998, e a rota da metalurgia do pó foi amplamente utilizada devido à facilidade de dispersão dos NTCs na matriz de Al (AGARWAL *et al.*, 2011). As aplicações dos NTCs em matriz metálica de Al (MMA) com o objetivo de superar os limites de desempenho de materiais convencionais têm sido cada vez mais relatadas. Isso se deve às capacidades dos NTCs para transferência efetiva de carga da matriz de Al. Dependendo da efetividade da técnica de dispersão, um efeito positivo nas propriedades mecânicas de Al reforçados com NTCs foi relatado em uma ampla gama de conteúdos de NTCs (PARK *et al.*, 2021; SUÁREZ *et al.*, 2016).

O Al é notável por sua baixa densidade e por sua capacidade de resistir à corrosão devido ao fenômeno da passivação (SILVESTRE, 2013) e suas ligas têm alta resistência à corrosão, boa condutividade elétrica e térmica, baixa densidade, reciclabilidade, ductilidade e durabilidade. Portanto, podem ser amplamente utilizadas em muitas áreas da indústria, como a construção arquitetônica, indústrias marítimas e aplicações automotivas (MANSOOR e SHAHID, 2016). Atualmente, na indústria automotiva as demandas estão aumentando dia a dia, sendo também que componentes estruturais feitos de Al e suas ligas são vitais para a indústria aeroespacial (SILVESTRE, 2013), além de serem muito utilizados em cabos de linhas de transmissão de distribuição de energia.

Rodrigues *et al.* (2017) relataram que fios da liga de Al da série 6101 (Al-6101) usados como cabos de energia elétrica foram revestidos por NTCs a partir do processo de solubilização e envelhecidos, resultando em fios com propriedades melhoradas, com aumento de 34% na resistência à tração em comparação ao fio convencional Al-6101 sem NTCs. Além disso, a resistividade teve uma redução de 13,7% em relação aos fios convencionais, conforme mostra a Figura 4.

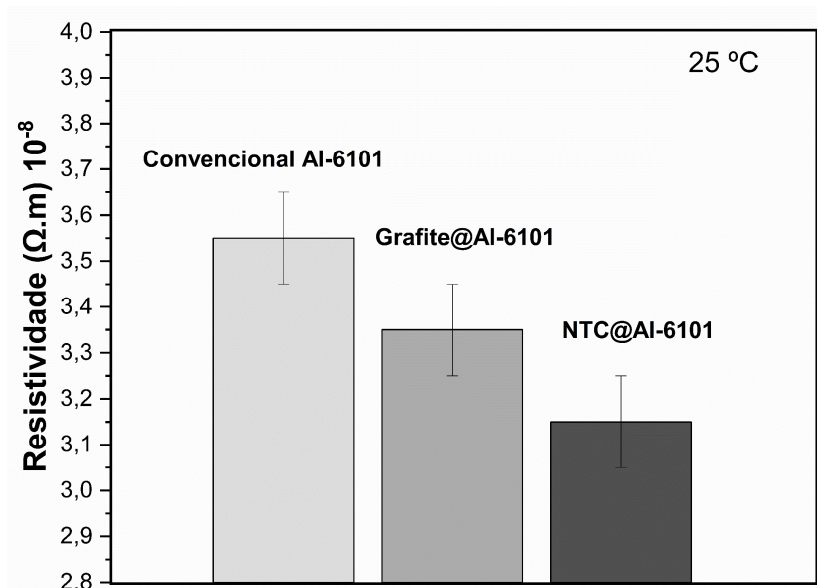


Figura 4- Resistividade elétrica das amostras de Al em temperatura ambiente.
Fonte: Adaptado de RODRIGUES *et al.* (2017).

A adição de NTCs atua na mobilidade do contorno do grão, impedindo seu deslocamento durante o crescimento do grão. Este efeito influencia a microestrutura final (refinando-a) e, portanto, o comportamento mecânico (fortalecimento do contorno de grão). Uma distribuição adequada de NTCs atua como obstáculo para o movimento de deslizamento, ativando outro mecanismo de conhecido como fortalecimento de dispersão de partículas (fortalecimento de Orowan) (SUÁREZ *et al.*, 2016). Mansoor e Shahid (2016) produziram nanocompósitos de Al/NTCs com 0,1% e 0,2% de NTCs, utilizando o processo de fundição por indução, o que resultou no refinamento no tamanho do cristalito (~320 nm) dos nanocompósitos, efeito atribuído à adição de NTCs que ocorreu com mais intensidade para teores de 0,2% de NTCs. Foi observado aumento das propriedades mecânicas do nanocompósito com teor de 0,2% de NTCs em comparação ao Al puro, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3- Resultados dos ensaios mecânicos e tamanho de cristalino.

NTC (Vol. %)	Tamanho de cristalitos (nm)	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HV)
0	-	64 ± 1,5	64 ± 5	82 ± 4	2,15 ± 0,35	27 ± 4
0,1	360 ± 22	65 ± 2,1	105 ± 4	112 ± 3	2,35 ± 0,40	34 ± 4
0,2	320 ± 24	67 ± 2,8	115 ± 4	125 ± 2	3,10 ± 0,54	39 ± 4
Aumento (%)		~ %5	~ %77	~ %52	~ %44	~ %45

Fonte: Adaptado de MANSOOR e SHAHID (2016).

A fabricação dos nanocompósitos é influenciada pelas altas temperaturas e pressão. Sharma *et al.* (2021) utilizaram a rota de processamento de metalurgia do pó para produzir nanocompósito em matriz metálica de Al2024-T351 com adição de NTCPMs. O Al foi misturado com pó de NTCPMs na porcentagem em peso de 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% e 0,5%. As amostras foram sinterizadas (Sint), sinterizadas-tratadas termicamente (Sint/TT) ou sinterizadas-extrudadas (Sint/Ext), resultando no refinamento intergranular devido à reação com NTCs e ao alívio de tensões durante a sinterização e o tratamento térmico, melhorando as propriedades mecânicas. O aumento da porosidade com o aumento do teor de carbono foi evidenciado e mais expressivo na amostra Sint em comparação ao Sint/TT, devido ao movimento de deslocamento dos átomos e extensão dos contornos de grão pela adição de NTCs em altas temperaturas durante o tratamento térmico. Ocorreu também a redução de 12% na porosidade da amostra Sint/Ext em comparação com o Sint/TT por causa do refino de grãos devido ao processo de extrusão.

Reis *et al.* (2015) mostraram que nanocompósitos de alumínio/nanotubos de carbono (Al/NTCs) sintetizados por um processo de descarga de arco DC sob uma atmosfera mista de argônio/acetona resultou na melhoria das propriedades dos nanocompósitos que, apresentaram um aumento de 40% na dureza em comparação com o Al puro sem tendência de saturação. A introdução de nanocompósitos de Al/NTCs na matriz de Al levou ao aumento de 117% do limite de escoamento, 33% de aumento na resistência a tração, com diminuição do alongamento de 27,6% para 10,7%, conforme mostra a Tabela 4. Há evidências claras de uma fratura quebradiça que é consistente com o aumento da resistência e diminuição da ductilidade. Isso pode estar associado aos aglomerados de Al/NTCs que estão presentes nos contornos dos grãos e ao efeito de reforço da matriz pelos nanocompósitos.

Tabela 4 - Valores das propriedades mecânicas de Al puro e nanocompósito Al/NTCs.

Amostras	Limite de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)
Al	23	66	27,6
Al + NTC/Al 0,1% em peso	50	88	10,7
Aumento (%)	~ 117%	~ 33%	~ (-38%)

Fonte: Adaptado de REIS *et al.* (2015).

2.2.1.2- Nanocompósitos à base de NTCs em matriz de cobre

O processamento em estado sólido de sistema Cu/NTCs tratam de uma variedade de diferentes matérias-primas, métodos de mistura e técnicas de sinterização, destacando-se, portanto, no campo da pesquisa de compósitos com matriz metálica reforçada com NTCs. Quando se trata do material de partida que é o cobre, uma grande quantidade de pós ou produtos químicos disponíveis no mercado são empregados, tornando muito difícil comparar os sistemas Cu/NTCs de diferentes publicações (SUÁREZ *et al.*, 2016).

O cobre é um dos metais condutores mais abundantes e comumente usados, tem uma condutividade elétrica muito boa ($5,96 \times 10^5$ S/cm) e uma condutividade elétrica específica de $6,6 \times 10^4$ S cm/g em temperatura ambiente, mas possui maior densidade em comparação ao Al (densidade $8,96$ g/cm³) (BAZBOUZ *et al.*, 2021). Além disso, o cobre tem um alto transporte elétrico, é forte, dúctil, trabalhável e resistente à fluência. Esta combinação de atributos torna-o material de escolha para uma variedade de aplicações. Na eletrônica, o cobre nas interconexões se degrada em altas correntes e delamina os chips de Si devido à expansão térmica decorrente do aumento de calor, levando à falha do dispositivo, que é exacerbada na redução do tamanho interconexões e dispositivos de alta potência (SUNDARAM *et al.*, 2018).

A pesquisa sobre nanocompósitos de Cu está agora na fase exponencial e grupos de pesquisa em todo o mundo estão trabalhando no desenvolvimento de nanocompósitos de Cu/NTCs com propriedades significativamente melhoradas. De fato, as primeiras tentativas de integrar cobre com carbono (por exemplo, grafite, fibra de carbono) ocorreram já na década de 70 ou antes (JANAS e LISZKA, 2018). Avanços em fios de carbono-cobre de alto desempenho usando NTCs atingem alta ampacidade e excelente condutividade elétrica (PARK *et al.*, 2021). Devido à promessa do desenvolvimento de condutores de Cu/NTCs com alta ampacidade e ao impacto potencial como alternativa ao Cu (SUNDARAM *et al.*, 2018), ao longo dos anos, o número de publicações sobre o desenvolvimento de nanocompósito Cu/NTCs por eletrodeposição tem aumentado constantemente, conforme mostrado na Figura 5.

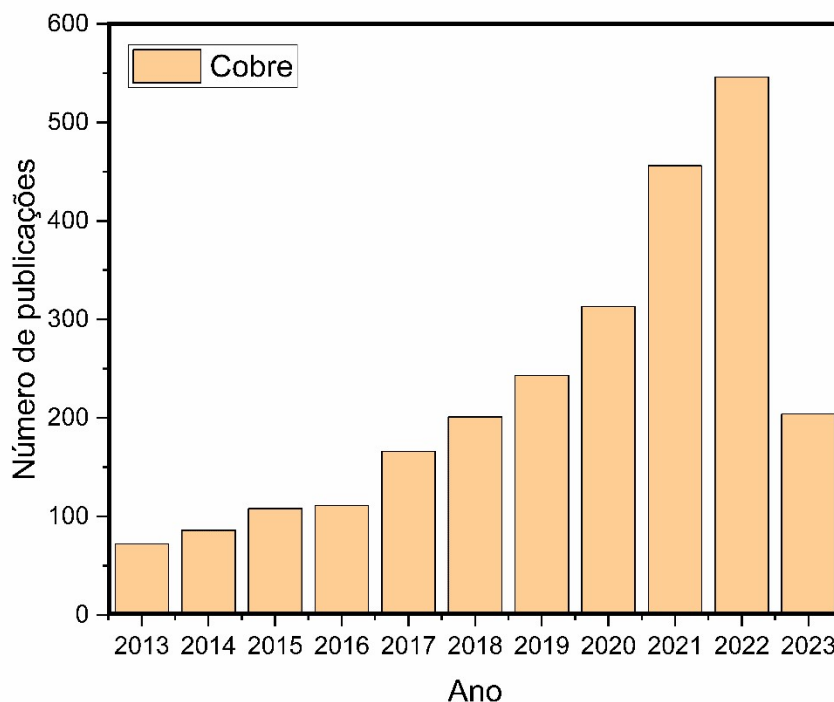


Figura 5- Número de publicações pesquisadas no banco de dados da *Scopus* *(2023 de janeiro a maio).
 Fonte: Adaptado a partir do banco de dados da *Scopus*, pesquisando “*copper nanocomposites electrodeposition carbon nanotubes*”.

Para a obtenção dos nanocompósitos os métodos de mistura mais usados são moagem de bolas, mistura em nível molecular ou mistura coloidal, cada um com suas vantagens e desvantagens. Mas, especialmente para Cu, a mistura em nível molecular é empregada com muita frequência, usando compostos de cobre em solventes que precisam ser tratados quimicamente para se tornarem cobre puro (por exemplo: acetato de cobre (II) monohidratado, sulfato de Cu (II) penta-hidratado ou simplesmente óxido de cobre (CuO)) (SUÁREZ *et al.*, 2016). As aplicações desses filmes estão em tecnologia como: *flip chip*; materiais avançados para baterias; células solares; materiais de contato; aplicações automotivas; soldas sem chumbo; micropadrões; alta resistência juntamente com revestimentos resistentes à corrosão (BANTHIA *et al.*, 2017). Fios de Cu/NTCPMs foram produzidos usando processos de deposição de cobre industrialmente compatíveis e NTCs comerciais atingindo ampacidades 28% maiores do que o Cu puro (SUNDARAM *et al.*, 2018).

Koppad *et al.* (2013) relataram estudos sobre nanocompósitos de cobre reforçados com NTCPMs. Os nanocompósitos foram fabricados com diferentes frações em peso de NTCPMs pela técnica de metalurgia do pó, seguida de forjamento à quente como processo secundário. Os resultados indicaram uma relação entre o tamanho do grão e a adição de NTCPMs que, atuaram como obstáculos aos contornos de grão em movimento e, portanto,

retardaram o crescimento do grão, levando ao seu refinamento. O tamanho do grão no caso de cobre puro apresentou 20 μm , enquanto para o nanocompósitos com 1 e 2% em peso de Cu/NTCPMs foi 13 e 12 μm , respectivamente. Também ocorreu a redução na condutividade elétrica e térmica dos nanocompósitos, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5- Resultados de tamanho de grão e condutividades das amostras.

Amostras	Tamanho do Grão (μm)	Condutividade Elétrica (IACS%)	Condutividade Térmica (W/mK)
Cobre puro	20	~ 98	~ 378
1% em peso de Cu/NTCPM	13	~ 82	~ 300
2% em peso de Cu/NTCPM	12	~ 79	~ 210

Fonte: Adaptado de KOPPAD *et al.* (2013).

A redução da condutividade térmica dos compósitos Cu/NTCs ocorre devido à existência de aglomerados de NTCs que geram grande porosidade e menor condutividade efetiva de clusters NTCs (CHU *et al.*, 2010). O fator mais importante que decide a condutividade de nanocompósitos Cu/NTCs é o fato da condução térmica do Cu ocorrer via elétrons, enquanto em NTCPMs ocorre tanto por elétrons quanto por fônons. Para que o transporte de calor ocorra através da interface Cu/NTCPMs, a transferência de energia deve ocorrer entre elétrons e fônons. Do lado do cobre, elétrons de cobre se acoplam com fônons e transportam o calor para a interface, então, para uma condução de calor eficaz através da interface Cu/NTCPMs deve haver acoplamento entre elétrons e fônons no cobre e acoplamento entre fônons de cobre com os fônons de NTCPMs (KOPPAD *et al.*, 2013).

Segundo Koppad *et al.* (2013), com o aumento no teor de NTCPMs a condutividade elétrica cai devido à introdução de defeitos como microporos, interfaces e tensão de rede na matriz de cobre ao redor dos NTCPMs. A interface entre o NTCPMs e a matriz de cobre são considerados possíveis fontes de dispersão de elétrons. Esses defeitos atuam como barreiras contra movimentos, resultando em uma menor condutividade. Além disso, o grão refinado da matriz de cobre devido aos NTCPMs e tensão de redes resultantes do forjamento a quente e resfriamento contribuem para a redução na condutividade elétrica do nanocompósito. A diminuição do tamanho de grão do cobre levou ao aumento no volume do contorno de grão, resultando em aumento no número de barreiras ao caminho condutor, reduzindo a condutividade elétrica dos nanocompósitos.

Os métodos atuais industriais de aprimoramento de Cu levam a um declínio significativo na condutividade e ductilidade, utilizando compósitos de matriz de Cu

reforçados por NTCPMs, quando preparados por meio de sinterização e extrusão. Para minimizar este efeito, antes da sinterização, Ni, Cu e Ni&Cu foram revestidos eletronicamente em NTCPMs como camada de transição intermediária, e então, foram misturados com pó de Cu usando nitrogênio e processo assistido por ultrassom. Amostras B-NTC/Cu (compósito de matriz de Cu reforçado com NTCs não revestido), nanocomposto de Ni@NTC/Cu (nanocompósito de matriz de Cu reforçado com NTCs revestido com Ni), nanocomposto de Cu@NTC/Cu (nanocompósito de matriz de Cu reforçado com NTCs revestido com Cu) e Ni&Cu@NTC/Cu (nanocompósito de matriz de Cu reforçado com NTCs revestido com Ni&Cu) e nanocompósito de matriz de Cu sem NTCs e sem revestimento foram analisadas quanto à composição, microestrutura e mecanismo de formação da interface entre os NTCs e a matriz, bem como a influência nas propriedades mecânicas, condutividade e ductilidade dos nanocompósitos (ZHENG *et al.*, 2022).

O nanocompósito Ni@NTC/Cu teve o maior efeito, enquanto o compósito Cu reforçado com NTCPMs sem revestimento de Ni, teve a menor redução no alongamento e condutividade. O desempenho abrangente do nanocompósito Cu@NTC/Cu foi o mais equilibrado, com uma resistência à tração que atingiu 373 MPa, enquanto a ductilidade e a condutividade não foram excessivamente reduzidas. As condutividades elétricas e térmicas axiais reduziram para 79,9 IACS% e 376 W/mK, respectivamente (ZHENG *et al.*, 2022).

As propriedades mecânicas e de condutividade do Cu puro e amostras compostas de matriz de Cu reforçada com NTCPMs são expostas na Tabela 6. A resistência à tração final (UCS) de Cu puro foi determinada de acordo com a tensão-deformação (20%) do compósito B-NTC/Cu devido à boa plasticidade do Cu puro. Isso indica que os NTCPMs revestidos utilizados para revestir a matriz de Cu melhoraram significativamente quando comparadas as amostras de Cu puro. O efeito de aprimoramento de B-NTC na matriz de Cu foi muito menor do que a dos NTCPMs revestidos. A resistência à tração aumentou ligeiramente e a resistência à compressão aumentou significativamente. Os resultados indicam que o revestimento teve uma forte influência na ligação de interface e propriedades mecânicas. Entre eles, o nanocompósito Ni@NTC/Cu teve o maior efeito, e sua resistência à tração (UTS), limite de resistência (YS) e resistência à compressão (UCS) atingiu 391 MPa, 358 MPa e 473 MPa, respectivamente, ou seja, 50,97%, 54,98% e 32,86% superiores aos da amostra de Cu puro (259 MPa, 231 MPa, e 356 MPa). O nanocomposto Ni&Cu@NTC/Cu teve o segundo maior efeito, seguido pelo nanocompósito Cu@NTC/Cu, conforme pode ser observado na Tabela 6 (ZHENG *et al.*, 2022).

Tabela 6- Dados de teste de propriedades de tração, compressão e condutividade das amostras.

	Cu	Nanocompósito B-NTC/Cu	Nanocompósito Cu@NTC/Cu	Nanocompósito Ni&Cu@NTC/Cu	Nanocompósito Ni@NTC/Cu
UTS (MPa)	259	264	332	372	391
YS (MPa)	231	250	309	316	358
Alongamento (%)	18,5	16,2	12,1	9,5	7,5
UCS (MPa)	356	397	422	451	473
Condutividade térmica (W/mK)	386	379	376	358	354
Condutividade elétrica (IACS%)	90,1	81,4	79,9	76,1	75,2

Fonte: Adaptado de ZHENG *et al.* (2022).

2.3- PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS

O processamento refere-se à fabricação de CMM, que deve resultar em uma ligação forte com reforços embutidos na matriz. A fabricação é crucial, pois estimula as propriedades dos compósitos ao governar a microestrutura. No caso dos NTCs, a dispersão uniforme na matriz requer o processamento efetivo e, tanto NTCPS quanto NTCPMs, são usados por pesquisadores, embora apresentem características com algumas diferenças. Deve-se tomar o máximo de cuidado durante o processamento para evitar quaisquer danos potenciais aos NTCs devido às temperaturas elevadas, tensões induzidas e funcionalização inadequada (SUÁREZ *et al.*, 2016).

2.3.1- Deposição eletroforética (EPD)

A configuração de EPD consiste em uma fonte de alimentação conectada a dois eletrodos paralelos (um eletrodo de trabalho e um contra eletrodo) imersos em uma suspensão coloidal. O EPD convencional, muitas vezes utiliza solventes orgânicos e campo elétrico gerado por corrente contínua. Recentemente, campos elétricos modulados, gerados, por exemplo, por corrente contínua pulsada (CCP) ou corrente alternada, têm sido considerados, devido sua melhor compatibilidade com suspensões aquosas (REHMAN *et al.*, 2020). Eletrodeposição de metal em substrato ocorre por meio da redução eletroquímica

de íons do eletrólito por aplicação de um potencial elétrico entre o cátodo (ou seja, eletrodo de trabalho) e o ânodo (ou seja, contra-eletrodo). O potencial leva os íons positivos a migrar para o cátodo carregado negativamente (AKBARI *et al.*, 2022).

A EPD tem sido amplamente empregada como um processo de etapa única para a produção de revestimentos em substratos condutores em suspensões coloidais. A técnica de processamento coloidal é simples, versátil e permite a preparação de microestruturas homogêneas com um controle de precisão sobre espessura de revestimento, dependendo dos parâmetros do processo, o que oferece a possibilidade de aumento de escala para dimensões relevantes de aplicação maiores. Como resultado, a EPD muitas vezes em combinação com outras nanopartículas ou moléculas foram amplamente investigadas nos últimos anos, como evidenciado por um aumento constante nas publicações a cada ano e citações associadas (REHMAN *et al.*, 2020).

Os desenvolvimentos abordaram uma variedade de aplicações, como filmes compostos para aplicações eletroquímicas, fotovoltaico e óptico (SU e ZHITOMIRSKY, 2013), incluindo materiais compostos reforçados com fibra de carbono, monitores de emissão de campo, suportes de catalisador, supercapacitores, células solares e células de combustível de óxido sólido, eletrodos de armazenamento de hidrogênio, biossensores e sensores de estresse, escamas de tecido bioativo e outros compostos funcionais aquosas (REHMAN *et al.*, 2020).

2.3.1.1 - Deposição eletroforética (EPD) de cobre em matriz metálica

A eletrodeposição de cobre é um método de processamento econômico que permite a obtenção de cobre de alta pureza. É um método eficaz e escalonável para a fabricação de superfícies texturizadas com cristais micrométricos de materiais condutores, incluindo metais. Podendo ser usada para controlar a rugosidade e a morfologia da superfície para o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados com boas propriedades (AKBARI *et al.*, 2022). A fabricação de nanoestruturas metálicas com formas controláveis é importante para utilizar as propriedades de forma ajustável de nanomateriais (MERCADO *et al.*, 2015).

As concentrações dos principais componentes do eletrólito têm influência nas propriedades do revestimento final. Outros parâmetros de eletrodeposição que determinam a qualidade dos depósitos são: a temperatura do eletrólito; tempo de eletrodeposição (ou espessura do depósito); tipo de cátodo usado; mistura do eletrólito durante o processo de eletrodeposição; taxa de circulação do eletrólito (AKBARI *et al.*, 2022; MLADENOVIC *et*

al., 2022); potencial de deposição; variação do pH (GRUJICIC e PESIC, 2002) etc. Todos esses parâmetros afetam a qualidade dos revestimentos produzidos tanto por regimes constantes (potenciostáticos e galvanostáticos (DC)) quanto por regimes de mudança periódica (sobrepotencial pulsante (PO), corrente pulsante (PC) e corrente reversa (RC)) da eletrodeposição (MLADENOVIC *et al.*, 2022).

Embora os processos de eletrodeposição sejam frequentemente realizados em eletrólitos silenciosos, a agitação do eletrólito é desejável para obter revestimentos lisos e uniformes, especialmente quando o processo de eletrodeposição é realizado em regimes constantes. Foi demonstrado que a aplicação de várias formas de agitação eletrolítica afeta a transferência de massa, nucleação e crescimento e, finalmente, a morfologia e a estrutura de revestimentos sintetizados eletroliticamente (MLADENOVIC *et al.*, 2022). Hong *et al.* (2008) afirmaram em sua pesquisa no processo de eletrodeposição com e sem ultrassom que, o tamanho da bolha de hidrogênio originada do substrato diminuiu devido ao efeito do *streaming* acústico e, ao mesmo tempo, promoveu a difusão da bolha de hidrogênio, fazendo aumentar a densidade de corrente efetiva que melhora a taxa de deposição dos filmes de cobre.

Segundo Liu *et al.* (2017), a adição de ácido acético no eletrólito pode mudar a morfologia de globular para cúbicas, dendritas e octaedros. Akbaki *et al.* (2022) afirmam que estruturas de superfície, abrangendo agulhas 1D e fibras para fitas, folhas 2D e esferas ocas 3D, dendritas e formas semelhantes a couve-flor, podem ser usadas em muitas aplicações, como microeletrônica, optoeletrônica, baterias de lítio e aplicações biomédicas. Mercado *et al.* (2015) estudaram a morfologia do cobre eletrodepositado e observaram planos paralelos, romboidais, algumas formas truncadas e hastes de seção retangular, além de partículas de cobre em forma de couve-flor, formas dendríticas, esferas pontiagudas, pequenos bastões e a presença de poros entre os aglomerados.

2.3.1.2 Deposição eletroforética de nanotubos de carbono

A EPD pode ser usada para fabricar filmes finos de NTCs com espessura de escala micrométrica. Os nanocompósitos de metal/NTCs são materiais funcionais emergentes que têm atraído enorme interesse nos últimos anos (HAKAMADA *et al.*, 2013) e oferecem muitos benefícios, como: uniformidade do filme, controle rígido da espessura do filme e taxa de deposição, bem como a possibilidade de formação de filme em substratos relativamente grandes e de vários tipos de material (ARAI, 2021). Deste modo, o atrativo desse método

está em sua simplicidade, curto prazo, baixo custo e formas de produção adequadas (CHANDRAKISHORE e PANDURANGAN, 2012).

Filmes finos de NTCs podem ser formados por várias técnicas, incluindo ablação a laser, métodos de descarga a arco e deposição de vapor químico (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*). Entre eles, a deposição eletroforética é considerada de baixo custo e um método eficaz que pode ser implementado em plantas industriais (CASTRO *et al.*, 2011). Recentemente, Rodríguez-Salinas *et al.* (2020) utilizaram o processo EPD para realizar a deposição dos NTCPMs funcionalizados na superfície da liga de Alumínio 6061, variando tempo e tensão de aplicação, além do percentual de NTCs em solução, e obtiveram como melhor resultado um aumento de 9,6% na condutividade elétrica do fio nanoestruturado em comparação ao fio convencional.

No revestimento composto metal-NTCs, os NTCs são incorporados a uma película de metal durante o processo de deposição de metal, portanto, a dispersão homogênea de NTCs no banho de revestimento composto é muito importante para formar uma dispersão homogênea de NTCs no filme de metal/NTCs (ARAI, 2021). O filme de NTCPMs desenvolvido usando este método EPD, em princípio, é essencialmente um processo em duas etapas durante o qual, partículas carregadas coloidais ou moléculas em suspensão migram em direção a um eletrodo com carga oposta sob a influência de um campo elétrico aplicado externamente (eletroforese), seguido por acúmulo de partícula/molécula agregada para estabelecer um depósito compacto na superfície do eletrodo (deposição) (BESRA e LIU, 2007, CORNI *et al.*, 2008). Dependendo da carga superficial das partículas em suspensão, os depósitos podem ser obtidos no ânodo (EPD anódica) ou no cátodo (EPD catódica) (REHMAN *et al.*, 2020), e as cargas superficiais dos NTCs podem ser manipuladas pela adição de um agente de carga à suspensão de NTCs, desempenhando um papel importante na estabilização da suspensão e na facilitação da deposição coloidais bem dispersos (WU *et al.*, 2009).

2.3.2- Parâmetros que influenciam na deposição eletroforética

Para fabricar nanocompósitos metal/NTCs com distribuição uniforme de NTCs, é importante a preparação de banhos com dispersão homogênea. No geral, banhos de galvanização são soluções aquosas, mas os NTCs são hidrofóbicos e dificultam a deposição. Portanto, a hidrofilição de NTCs tem sido examinada pela adição de surfactantes ou pela introdução direta de grupos hidrofílicos nas superfícies dos NTCs (ARAI, 2021). É

necessário adicionar surfactantes para reduzir a tensão superficial durante a dispersão em soluções. Sendo também, frequentemente usados para enxertar grupos hidrofílicos, como grupos hidroxila (-OH) ou carboxila (-COOH), nas superfícies dos NTCs.

Os tratamentos de funcionalização, no entanto, segundo Mohamed *et al.* (2016), podem destruir a ligação sp^2 dos NTCs, fazendo-se necessário um controle adequado deste processo. Por isso, um esforço significativo foi investido no desenvolvimento de estratégias de funcionalização, por isso, a funcionalização supramolecular atraiu um interesse significativo, porque permite a dispersão dos NTCs sem interromper suas propriedades eletrônicas (SU e ZHITOMIRSKY, 2013), na qual os componentes são mantidos unidos em arranjos organizados através de interações não covalentes do tipo van der Waals, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas ou hidrofóbicas para formar compostos supramoleculares e, ainda em alguns casos, agregados moleculares.

A concentração de NTCs na solução é importante para a eficiência das melhorias nas propriedades dos materiais. Bahru *et al.* (2018) mostraram os efeitos da concentração de NTCs em suspensão de dimetilformamida (DMF) para alcançar um bom desempenho durante o processo de EPD, com melhores resultados na faixa de concentração de NTCs entre 0,4 a 0,7 mg/ml. Além disso, Mohamed *et al.* (2016) estudaram a estabilidade de vários solventes e os resultados mostraram que os NTCs eram compatíveis para serem usados no processo EPD com uma solução de DMF, permitindo bom desempenho na deposição e estabilidade da suspensão por três dias antes do processo EPD, resultando em uma boa deposição com revestimentos uniformes de NTCs em comparação com os outros solventes.

Outro parâmetro importante é a estabilidade da suspensão coloidal que é indicada pelo potencial zeta (ζ) como uma medida da extensão da carga superficial repulsiva. O potencial zeta também determina a direção e a velocidade de migração das partículas; um alto potencial zeta promove a mobilidade eletroforética. Porém, a condutividade iônica da suspensão deve ser mantida baixa, pois valores elevados reduzem a mobilidade eletroforética, podendo levar a reações colaterais, tais como, formação de bolhas e oxidação do ânodo devido à eletrólise da água (REHMAN *et al.*, 2020). A estabilidade da suspensão é frequentemente descrita pela teoria clássica de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, explicando que a dupla camada elétrica, a nuvem iônica que se forma em torno das partículas coloidais como resultado da carga superficial, leva às forças repulsivas eletrostáticas que reagem às forças das partículas interativas (normalmente forças de van der Waals no caso de NTCs) (LABIDI e DJEBAILI, 2008).

A densidade de corrente e o tipo de fonte de energia (alternada ou contínua) afetam a estrutura composta fabricada pelo processo de eletrodeposição (AGARWAL *et al.*, 2011). Em relação ao efeito do regime de corrente pulsante, a partir dos parâmetros aplicados de ondas quadradas de corrente pulsada, como a amplitude da densidade de corrente (ou a amplitude da densidade de corrente catódica), pulso de deposição e duração da pausa, leva à intensificação da reação de evolução do hidrogênio e implica em mudanças da morfologia do cobre eletrodepositado da forma de dendritos e orifícios rasos para orifícios em forma de prato e à formação de estruturas semelhantes ao favo de mel (NIKOLIĆ *et al.*, 2012).

A eletrodeposição em corrente pulsada recebeu muita atenção nos últimos anos para melhorar as propriedades mecânicas, químicas e eletrônicas dos depósitos. As vantagens do pulso de revestimento são inúmeras, como: a redução da porosidade, granulação fina dos depósitos e baixa resistência elétrica. Em pulso, uma corrente ou potencial interrompido é usado. A corrente pode ou não cair para zero entre os pulsos e três parâmetros são variáveis: corrente de pico de pulso, tempo ligado e desligado, que determinam as características físicas dos depósitos obtidos a partir do eletrólito (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2009).

Uma investigação sistemática de deposição de cobre em aço inoxidável a partir de um banho de sulfato foi realizado com a aplicação de corrente de pulso de onda quadrada e corrente contínua. As eficiências de corrente máximas de 85 e 95% foram obtidas em ciclo de trabalho de 80% para pulso moderado e frequências de 25 e 50 Hz em temperatura ambiente e a 50 °C, respectivamente. À medida que a frequência de pulso aumenta, os pulsos são muito curtos e produzem camadas muito finas de difusão. Assim, o transporte e difusão de metal íons do eletrólito para a superfície do cátodo através dessas camadas são possíveis e muito mais fáceis do que através das espessas camadas de difusão, que são obtidas por pulsos maiores (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2009).

Filmes de nanofios de cobre foram depositados usando corrente contínua e corrente pulsada por eletrodeposição, a fim de reduzir a oxidação ao longo de um período de 30 dias e minimizar a resistência da chapa. Além disso, os efeitos da corrente de pulso, ciclo de trabalho e frequência de pulso no desempenho do Cu-Ni (cobre-níquel) foram investigados. Como resultado, a cor avermelhada do eletrodo foi eliminada, como a oxidação foi completamente suprimida e a resistência da folha foi reduzida de 35 Ω /sq para 27 Ω /sq. A camada de revestimento de Ni era mais robusta quando banhado em baixa frequência. O aumento da frequência resultou no aumento do tamanho do cristalito, mas em um declínio no diâmetro. Para explicar a influência da frequência com o aumento do potencial, a velocidade de criação de novos núcleos de cristal também aumentará levando a uma

diminuição no tamanho cristalino. Se uma certa quantidade de novos grãos é formada rapidamente, então mais depósitos compactos são obtidos (VUONG *et al.*, 2020).

2.3.3- NTCs dopados no processo EPD

O tempo todo, há uma demanda crescente por semicondutores ou condutores com propriedades elétricas melhoradas, e assim, dadas as suas características, não é de surpreender que os materiais de NTCs sejam vistos como um dos candidatos mais promissores nessa frente. A rica química do carbono é mais um benefício que permite ajustar suas propriedades elétricas. Um dos métodos mais simples de fazer isso é a introdução de um dopante na superfície ou na estrutura dos NTCs (KUMANEK *et al.*, 2019).

A dopagem química dos NTCs refere-se à intercalação de espécies dopantes em espaços vazios entre agregados de NTCs, feixes e nas superfícies dos NTCs em um volume sólido da estrutura (BUCOSSI *et al.*, 2018). O dopante afeta a distribuição da carga eletrônica do nanotubo quando está ligado física ou quimicamente a ele, o que afeta diretamente seu nível de Fermi. A dopagem pode ser realizada usando encapsulamento, via modificação da estrutura cristalina de NTCs por heteroátomos ou por exposição da superfície dos NTC aos agentes de dopagem. O heteroátomo ou composto injetado pode ser classificado como um doador de elétrons (tipo n) ou receptor de elétrons (tipo p) (KUMANEK *et al.*, 2019). Portanto, dopantes químicos podem ser desenvolvidos e explorados para aumentar a condutividade elétrica de estruturas dos NTCs para aplicações como transmissão de energia e contatos elétricos, que exigem alta condutividade dos materiais (BUCOSSI *et al.*, 2018).

Vários métodos de dopagem são empregados, como deposição gasosa e imersão aquosa, que têm sucesso demonstrado dependendo da espécie dopante específica de interesse. Para alcançar condutividade dos NTCs excepcionalmente, estudos concentrados em compostos contendo iodo e bromo, e em trabalho recente com compostos halogênicos, como iodo monobrometo (IBr) e monocloreto de iodo (ICl), têm mostrado um aumento na condutividade dos filmes finos de NTCs e fios (BUCOSSI *et al.*, 2018). O iodo, como importante dopante químico foi relatado para atingir a metalização de folhas finas de NTCs por iodação em fase gasosa e ainda melhorou as propriedades elétricas das fibras de NTCs após a dopagem. Recentemente, relatórios sobre fibras de NTCs dopadas revelaram ultra condutividade elétrica, portanto, essas fibras macroscópicas são candidatas para ampla gama

de aplicações, como na aeronáutica, transmissão de energia e indústria de automóvel (ZUBAIR *et al.*, 2017).

As propriedades elétricas dos NTCs são bastante sensíveis à presença de agentes dopantes que podem ter uma interação física com a estrutura eletrônica dos NTCs ou ser quimicamente incorporado na estrutura dos NTCs. A simples aplicação desses compostos foi utilizada para reduzir a resistência elétrica em até 2/3 em relação ao convencional sem causar nenhuma modificação desfavorável devido ao produto químico, o que poderia interromper a rede altamente condutora de sp^2 átomos de carbono (JANAS e LISZKA, 2018). Song *et al.* (2013) estudaram a dopagem de NTCPS, confirmando a diminuição em resistência elétrica dos NTCs dopados. Além disso, foi observada a dispersibilidade dos NTCPS dopados com iodo em água. Os NTCPS dopados com iodo são bem dispersos em água a baixa temperatura, enquanto eles tendem a agregar em alta temperatura. A temperatura é um fator importante na dopagem dos NTCs.

Bucossi *et al.* (2018) demonstraram a importância e correlação entre o aumento da condutividade e adsorção de dopantes, e estabeleceu uma escala de tempo para estudos de doping. Os resultados demonstraram a importância da seleção de solventes, tempo de dopagem e concentração para dopagem de NTCs para aumentar a condutividade de fios condutores para aplicações elétricas. Adsorção de dopantes e condutividade elétrica aprimorado por IBr em hexanos e etanol foram comparados, e o solvente dopante hexanos promoveu aumento de 40% na condutividade dos NTCs dopados e 3,2 vezes maior adsorção de dopante, indicando que a seleção do solvente é um fator importante no doping NTCs baseado em solução. Foram determinados como dopante ideal para aumentar a condutividade elétrica de NTCs usando o IBr e a dependência de concentração de doping foi determinada descobrindo que a dopagem com soluções em um nível saturado fornece maior aumento na condutividade. Aplicando estas condições de dopagem (20,7 g/L IBr em hexanos por 1 h) para fios de NTCs comercialmente disponíveis resultou em um aumento 14× maior na condutividade elétrica.

Portanto, as pesquisas realizadas evidenciam que a eletrodeposição de NTCs na superfície de condutores de Al, poderão apresentar propriedades avançadas, devido às propriedades excepcionais dos NTCs, além disso, demonstra que o efeito dopante da nanoestrutura também é importante para a maior eficiência na condução elétrica dos nanocompósitos.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- MATERIAIS

Fios comerciais da liga de alumínio 1350 (Al 1350), fabricados pela ACL Cables PLC (Colombo, Sri Lanka) com dimensões de 250 mm de comprimento e 2,7 mm de diâmetro (confirmadas usando um paquímetro digital Starret 799), foram utilizados como substratos para a deposição do revestimento nanoestruturado. Essa liga possui alto teor de alumínio (99,5% mín.) com pequenas adições de Si, Fe, Cu, Mn e outros elementos. A composição química elementar do condutor é apresentada na Tabela 7 e, está em conformidade com a norma B233-97 (2021) da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*) (ASTM, 2021).

Tabela 7- Composição química elementar da liga Al 1350.

Elemento	Si	Fe	Cu	Mg	Al
%	0,10 (máx)	0,4 (máx)	0,05 (máx)	0,01	99,50

Fonte: Adaptado de ASTM (2021).

As propriedades mecânicas da liga de Alumínio 1350-H19 são apresentadas na Tabela 8 e, segundo a norma ABNT NBR 5118 (1985), devem apresentar uma resistência à tração mínima de 170 MPa.

Tabela 8- Propriedades mecânica do fio de Al 1350.

Propriedades	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)
Al 1350-H19	69	80-166	170-186	1,2

Fonte: Adaptado de NBR 5118, 1985 e NBR 7270, 1978.

As propriedades elétricas e térmicas são mostradas na Tabela 9. As características elétricas dos fios de Al 1350 condutores de energia são determinados de acordo com as normas B233-97 (2021) e, exibem a mais alta condutividade elétrica de todos os graus de condutores de Al extrudado, atendendo ou excedendo 61,0% IACS.

Tabela 9- Propriedades elétrica e térmica do fio de Al 1350.

Propriedades	Condutividade (%) IACS	Resistência Elétrica a 20 °C ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	Coefficiente de temperatura da resistência k^{-1}	Dilatação Térmica ($1/^\circ\text{C}$)
Al 1350-H19	61,8	$\pm 0,00408$	0,028	$23,0 \times 10^{-6}$

Fonte: Adaptado de ALUMINUM ASSOCIATION, 1989 e ASTM B233, 2021.

Os NTCPMs sintetizados por CVD a 750 °C e funcionalizados com ácido carboxílico (-COOH) por oxidação em uma mistura de ácido nítrico/ácido sulfúrico na proporção 1:1 (L/L) foram fornecidos pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano) da Universidade Federal de Minas Gerais, com pureza >95% e diâmetros na faixa de 5,0 a 25 nm.

As soluções eletroforéticas foram preparadas utilizando: iodo PA ressublimado (DINÂMICA, Indaiatuba, Brasil), sulfato de cobre (ICO) 5H₂O PA-ACS (98% de pureza), Dimetilformamida (DMF, 99,8%), acetona PA, hidróxido de sódio (todos adquirido da SYNTH, Diadema, Brasil) e água destilada. A dispersão dos NTCs em DMF ocorreu por meio da lavadora ultrassônica modelo L100 (SCHUSTER, Santa Maria, Brasil) com frequência de 50/60 Hz. A eletrodeposição ocorreu sob agitação da solução eletroforética utilizando um agitador magnético modelo 752A (FISATOM, São Paulo, Brasil) com capacidade de 4 L, faixa de rotação de 100 a 1800 rpm e aquecimento opcional até 360 °C. A tensão elétrica da eletrodeposição de co-depósitos de Cu/NTCs nas amostras foi aplicada por uma fonte de tensão CC (fonte de alimentação regulada MPL3303M, 0–33 V, 5 A da fabricante MINIPA, Joinville, Brasil). A secagem foi realizada em uma estufa microprocessada, modelo SX1.0DTMS (STERILIFER, São Caetano do Sul, Brasil) feita de aço inoxidável 430.

3.2- MÉTODOS

3.2.1- Processo e preparação do revestimento nanoestruturado

A Figura 6 ilustra esquematicamente o processo de tratamento e limpeza do fio Al 1350. Inicialmente, trinta amostras do fio (como recebido) foi submerso por 20 s em uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) (4 g dissolvidos em 500 mL de água destilada) e lavado com água destilada para remover as impurezas da superfície antes de seguir para o revestimento com cobre via eletrólise.

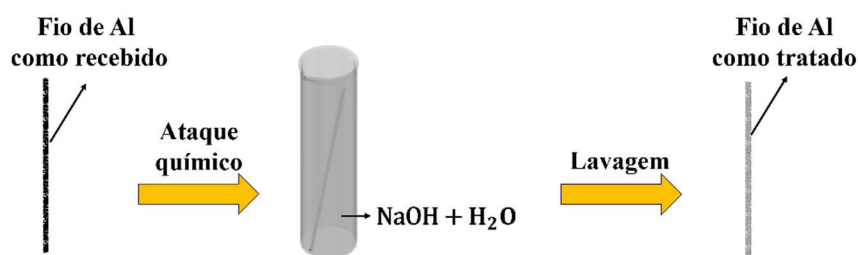


Figura 6- Esquema do tratamento do fio de Al 1350.

Conforme Figura 7, os fios tratados em (I) seguiram para deposição de cobre via eletrólise em (II) sendo realizada em banho convencional de sulfato de Cu (CuSO_4) com concentração de 2 mg/mL sob agitação magnética, sem aquecimento, contendo fio de Al (ânodo) e uma barra de Cu puro (cátodo), com dimensões de 5 x 22 cm, sob tensão elétrica de 0,5 V por 5 min, seguido de secagem em estufa a 50 °C por 20 min, e assim foi produzido 30 amostras do fio Al@Cu (III).

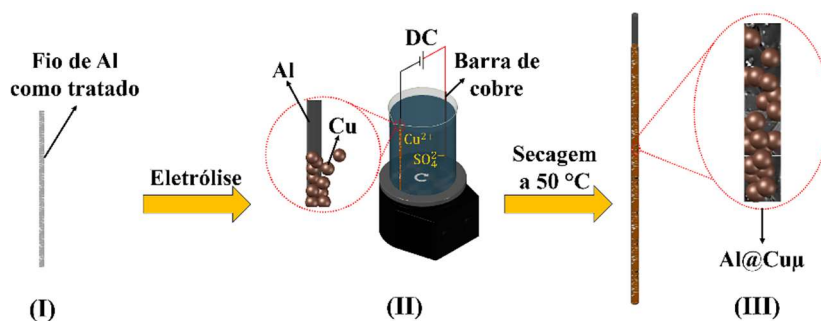


Figura 7- Esquema do revestimento dos fios de alumínio com Cu via eletrólise.

Os nanotubos de carbono funcionalizados (NTC-f) foram dispersos (IV) em DMF na proporção 20:1 (em volume) com auxílio de banho de ultrassônico a 40 Hz por 24 h, seguido da adição (V) de 200 mL de acetona e 10 mg de iodo. Adicionalmente, (VI) foi depositado 300 mL de uma solução de sulfato de Cu e água destilada na proporção de 1:2, conforme Figura 8.

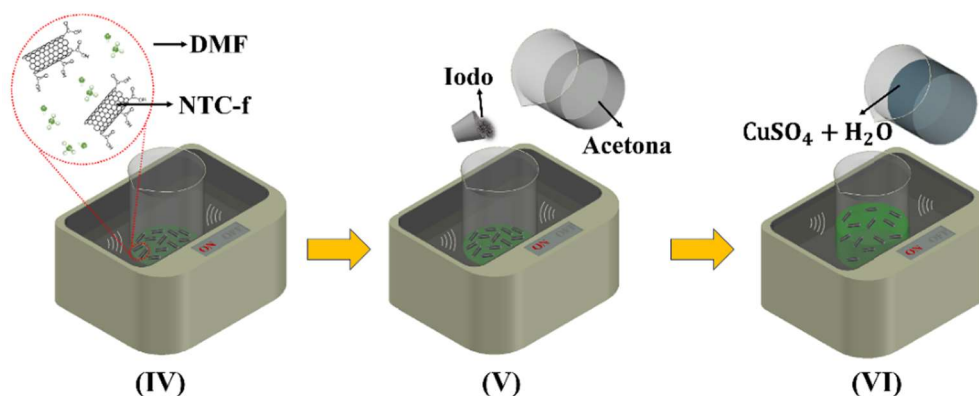


Figura 8- Preparação das soluções eletroforéticas baseadas em Cu/NTC-f.

Essa mistura de soluções foi submetida a um banho ultrassônico por 60 min e, em seguida, utilizada como banho eletroforético em célula eletrolítica de vidro, conforme esquematizado na Figura 9. O revestimento nanoestruturado foi fabricado por eletroforese (VII), com dois eletrodos distanciados em 20 cm, sendo um fio Al@Cu (ânodo) e a barra de

Cu (cátodo) dentro da solução eletroforética por 8 min a 1,2 A e 10 V, seguido de lavagem em água destilada e secagem a 50 °C por 30 min (VII), produzindo assim seis amostras do fio Al@Cu/NTC-f (1.2). As mesmas etapas foram realizadas para produzir mais seis amostras de cada espécie do fio de Al revestido com Cu/NTC-f via eletroforese a 1,5 A e 16 V por 8 min (rotulada como Al@Cu/NTC-f (1.5)) e a 1,8 A e 22 V por 8 min (rotulada como Al@Cu/NTC-f (1.8)).

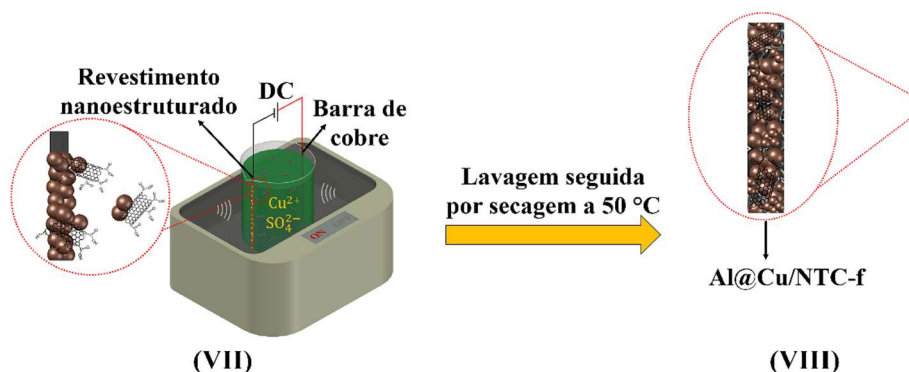


Figura 9- Esquema do processo eletroforético para o revestimento nanoestruturado dos fios de alumínio previamente cobreados.

Adicionalmente, um teste foi realizado sob 1,2 A e 10 V por 8 min, eletrodepositando NTC-f diretamente no substrato de Al sem cobreamento, resultando em seis amostras Al@Cu*NTC-f (1.2). Na tabela 10 estão identificadas as rotulagens das amostras e suas respectivas especificações.

Tabela 10- Identificação das amostras do fio de alumínio padrão e dos fios nanoestruturados.

Especificação	Amostras
Condutor de alumínio 1350	Al 1350
Condutor de alumínio 1350 revestido com cobre na eletrólise	Al@Cu
Condutor de alumínio 1350 revestido com Cu/NTC-f sob 1,2 A	Al@Cu/NTC-f (1.2)
Condutor de alumínio 1350 revestido com Cu/NTC-f sob 1,5 A	Al@Cu/NTC-f (1.5)
Condutor de alumínio 1350 revestido por Cu/NTC-f sob 1,8 A	Al@Cu/NTC-f (1.8)
Condutor de alumínio 1350 revestido por Cu/NTC-f sob 1,2 A sem cobreamento prévio por eletrólise	Al@Cu*NTC-f (1.2)

3.2.2- Caracterização das amostras

3.2.2.1- Caracterização Morfológica

A morfologia dos fios Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio modelo VEGA3 (TESCAN, Brno, República Tcheca) no modo de elétrons secundários, com tensões de aceleração de 10 e 30 kV e distâncias de trabalho de 9,71 e 9,72 mm, adicionando a caracterização via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) usando o mesmo microscópio, o qual está localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) da Faculdade de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Pará (UFPA) - campus Guamá. Uma análise complementar foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Museu Paraense Emílio Goeldi via Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) para as amostras Al@Cu e Al@Cu*NTC-f (1.2) sob mesmos parâmetros.

3.2.2.2- Caracterização Cristalográfica

As cristalinidades e orientações cristalográficas, além do FWHM das amostras foram caracterizadas no Laboratório de Difração de DRX do Instituto de Geociências da UFPA - campus Guamá usando um difratômetro modelo EMPYREAN e um detector PIXCEL3D-Medpix3 1×1 (ambos fabricados pela MALVERN PANALYTICAL LTD, Malvern, Inglaterra) com tubos de raios X anódicos de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$, ou seja, comprimento de onda λ de 0,1790 nm), foco fino e filtro Fe $K\beta$, em um modo de tensão 40 kV e com corrente de 35 mA. As amostras NTC-f, Al@Cu, Al@Cu/NTC-f (1.2) foram analisadas na forma de pó (no caso dos fios, após raspagem dos revestimentos). Adicionalmente, as amostras de Al 1350, Al@Cu, Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) foram analisadas incidindo a radiação diretamente sobre a superfície dos fios, fixando três a quatro pedaços dos fios no porta-amostra com auxílio de massa de modelar (que é inerte aos raios-x).

3.2.2.3- Caracterização Vibracional

A caracterização vibracional das amostras de NTC-f, Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) da UFPA - campus Guamá, usando um espectrômetro Raman modelo T64000 (HORIBA

JOBIN YVON, Bensheim, Alemanha) com um dispositivo de carga acoplada. As amostras foram analisadas em temperatura ambiente com uma linha de laser de 532 nm focada na superfície da amostra usando uma lente objetiva SLMPlan N 20 × 0,25 (OLYMPUS, Tóquio, Japão).

3.2.2.4- Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica dos fios Al 1350, Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8), Al@Cu e Al@Cu*NTC-f (1.2) em temperatura ambiente foi realizada em seis corpos de prova, para cada espécie, e foi utilizado um multiohmímetro digital MPK-2000e (MEGABRAS, São Paulo, Brasil), para medir as resistências e calcular a resistividade elétrica e a condutividade elétrica do IACS segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 5118 (ABNT, 2007), NBR 6814 (ABNT, 1996) e NBR 6815 (ABNT, 2010).

A caracterização elétrica sob variação de temperatura foi realizada aquecendo seis fios de cada amostra com uma fonte de calor com potência de 250 W, enquanto as resistências elétricas foram monitoradas com um multímetro digital MD-6111 (ICEL, Manaus, Brasil) utilizando uma ponte Kelvin (conforme mostrado na Figura 10) alimentada por uma fonte DC MPL-3303M (MINIPA, Joinville, Brasil). Os fios testados tinham comprimento de 250 mm e a variação de temperatura nos fios foi monitorada por meio do termômetro infravermelho TD-955 (ICEL, Manaus, Brasil). Este ensaio foi realizado no laboratório Faraday, localizado na UFPA - campus Abaetetuba.

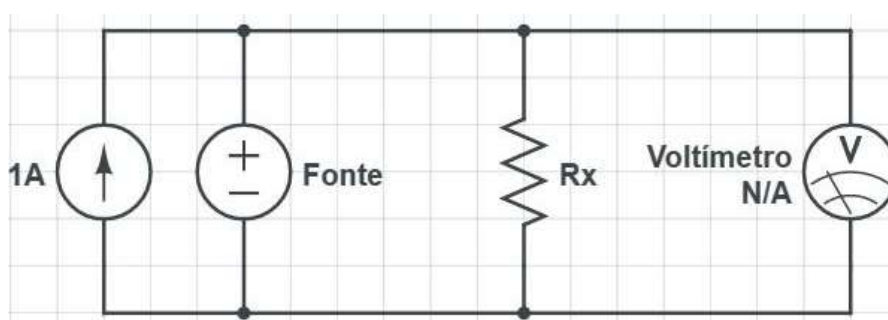


Figura 10- Esquema da montagem da ponte Kelvin.
Fonte: software CircuitLab - Editing "Unnamed Circuit"

3.2.2.5- Caracterização Mecânica

O condutor nanoestruturado Al@Cu/NTC-f (1.2) apresentou os melhores resultados e por isso foi utilizado para ser comparado com a amostra padrão Al 1350, e o fio apenas cobreado Al@Cu. Os fios foram submetidos ao ensaio de tração, onde os corpos de prova

foram presos nas garras de fixação do dispositivo de ensaio, utilizando pressão mínima para evitar esmagamento dos fios. Logo uma carga foi aplicada uniaxialmente ao longo do eixo, com crescimento gradativo e sem golpes, conforme a norma ABNT NBR 6810, mantendo velocidade constante de 2,2 mm/s e utilizando a capacidade de 200 Kg da célula de carga CSA ZL. Os ensaios foram executados em quatro amostras com 2,7 mm de diâmetro e 250 cm de comprimento, realizado por meio da máquina de ensaio de tração, acoplada a um microcomputador com sistema de aquisição de dados, SHIMADZU SERVOPULSER-MULTIPURPOSE TEST, no LCAM / UFPA – Campus Guamá.

3.2.2.6 Análise Estatística

Para validação dos resultados obtidos do ensaio de tração e medidas elétricas foi realizado tratamento estatístico, utilizando a análise de variância (ANOVA) para verificar se havia diferença significativa entre as distribuições das medidas entre os cinco grupos. Utilizando nível de significância de 0,05. Além disso, foi realizado o teste de Tukey para comparar todos os possíveis pares de médias, baseando-se na diferença mínima significativa (D.M.S.).

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- MORFOLOGIA DO FIO PADRÃO DE ALUMÍNIO 1350

A micrografia da liga Al-1350 apresentada na Figura 11(a) mostra uma região lisa e cinza correspondente ao Al. O ferro (Fe) presente na liga de Al é identificada na análise EDS (Figura 11(b)), encontra-se como fase intermediária secundária, diluída frequentemente com outros elementos. Por causa da limitada solubilidade, o Fe é usado em condutores elétricos com objetivo de aumentar a resistência mecânica da liga e melhorar suas características de resistência à fluência em altas temperatura (AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM) INTERNATIONAL, 1998).

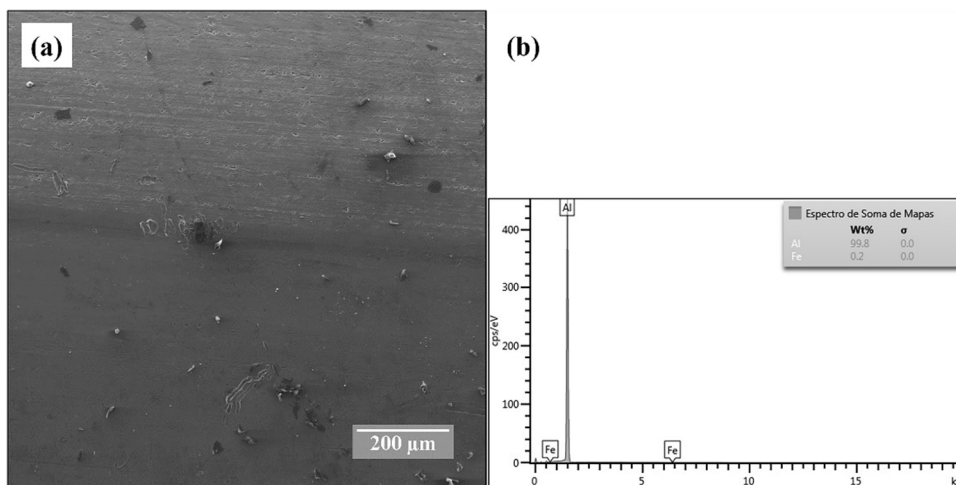


Figura 11- (a) Micrografia MEV com ampliação de 667x e (b) EDS do fio Al 1350.

O Fe reage com o Al formando uma série de fases intermediárias, as mais comuns são $FeAl_3$ e $\alpha-AlFeSi$, que conferem maior resistência à liga, especialmente a temperaturas elevadas (KAUFMAN E ROOY, 2004).

4.2- MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO DE COBRE

A densidade de corrente, tempo e solução são os parâmetros mais importantes que determinam a densidade de nucleação do Cu no substrato e também sua morfologia. A Figura 12 mostra o revestimento de Cu depositado via eletrólise sob condições de 5 V e tempo de deposição de 5 minutos em solução de sulfato de cobre ($CuSO_4$). A micrografia da Figura 12(a) em baixa ampliação de $553\times$ apresenta uma camada uniforme, compacta e com alguns poros perceptíveis. A micrografia 12(b) mostra uma região que evidencia pontos sem

revestimento. Hong *et al.* (2008) afirmam que bolhas de hidrogênio resultantes das reações químicas inibem a deposição de metais, pois não há íons metálicos disponíveis.

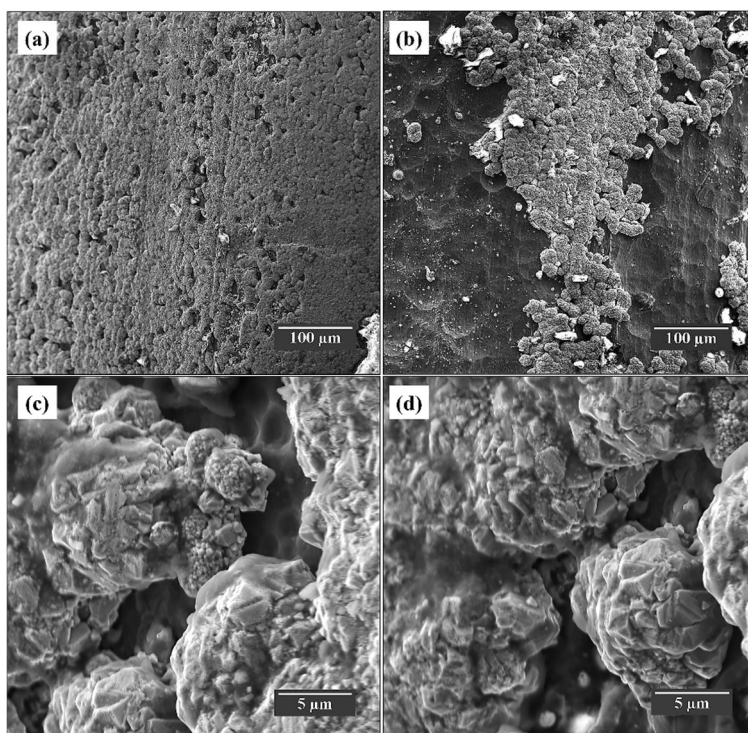


Figura 12- Morfologia do fio Al@Cu (a) Micrografia MEV com ampliação de 553×. (b) Micrografia MEV com ampliação de 554× (c) Micrografia com ampliação de 11.000× d) Micrografia com ampliação de 11.000×.

A morfologia da superfície do co-depósito de cobre das micrografias da Figura 12 (c) e (d), com ampliação de 11.100× e 11.000× respectivamente, exibe vários sítios de nucleação. Segundo Sun *et al.* (2021), afirma que há forte correlação entre a concentração de íons Cu^{2+} e a densidade de núcleos, onde concentrações mais altas levam a uma maior densidade de nucleação e partículas maiores. Liu *et al.* (2017) avaliaram a morfologia do cobre eletrodepositado e obtiveram estruturas similares com partículas de Cu quase globulares, partículas de Cu interconectadas para formar estrutura globular. As morfologias de espécies de cobre variam de esférico, cúbico, tetraedro, octaedro, a tetra decaedro. É importante notar que a maioria das estruturas parecem ser derivados de duas morfologias básicas de partículas octaedro e cubo (SUN *et al.*, 2021).

4.3- MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO NANOESTRUTURADO Al@Cu/NTC-f

A Figura 13 mostra a micrografia MEV do fio Al@Cu/NTC-f (1.2), que foi revestido pelo processo EPD com uma corrente elétrica de 1,2 A por 8 min, gerando uma densidade

de corrente de $0,012 \text{ A/cm}^2$, calculado a partir da razão entre corrente elétrica e área do eletrodo para todas as amostras nanoestruturadas. As Figuras 13(a) mostram micrografias MEV com baixa ampliação, e a Figura 13(b) indica o EDS da região destacada na Figura 13(a), onde observamos picos de Cu, Carbono (C) e Al.

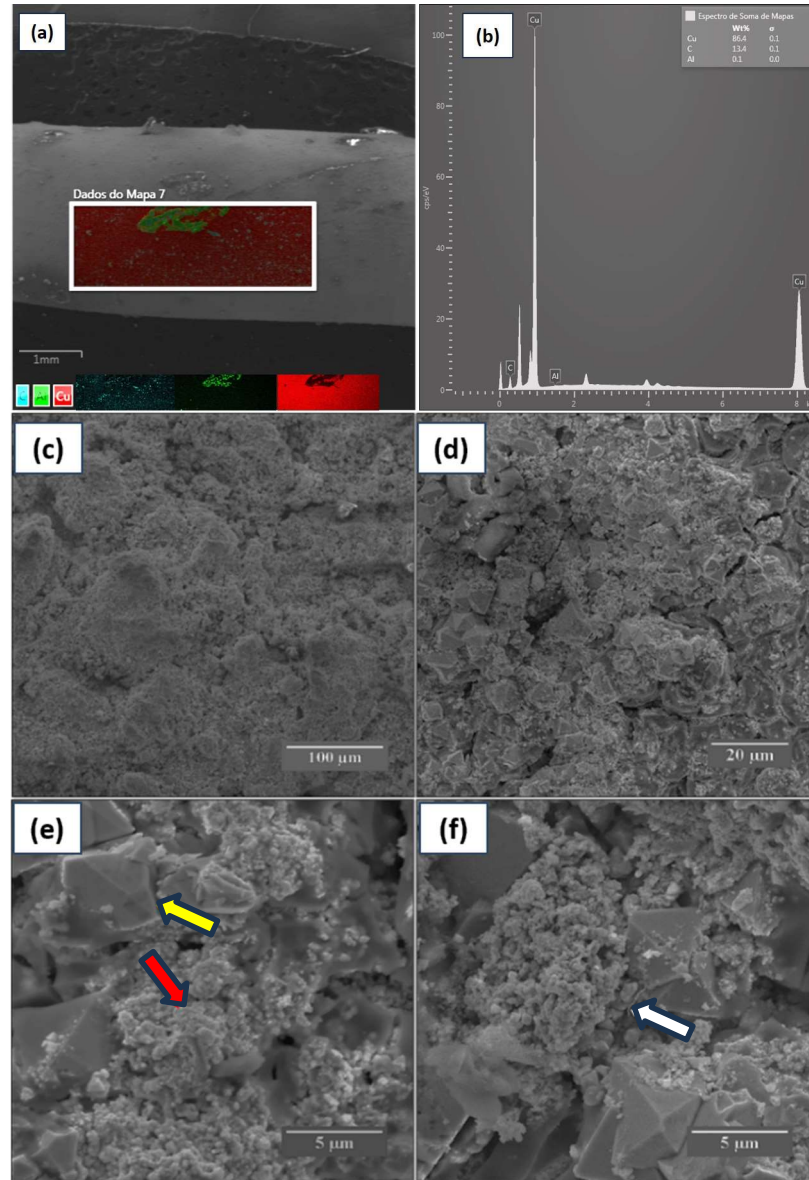


Figura 13- Morfologia do fio Al@Cu/NTC-f (1.2). (a) Mapa EDS. (b) gráfico EDS. (c) Micrografia MEV com ampliação de $667\times$. (d) Micrografia com ampliação de $2.000\times$ mostra um revestimento homogêneo. (e) Micrografia com ampliação de $50.000\times$ mostra estruturas piramidais (seta amarela) e aglomeração de cobre (seta vermelha). (f) Micrografia com ampliação de $50.000\times$ mostra NTC revestido por cobre (seta branca).

As Figuras 13(c) e 13(d) mostram micrografias MEV com baixa ampliação, indicando que a deposição de Cu/NTC-f sobre o substrato de Al ocorreu de forma predominantemente homogênea formando um revestimento com espessura de aproximadamente $13 \mu\text{m}$, próximo ao obtido por (REIS *et al.* 2021), o qual utilizou um processo similar de eletrodeposição.

A micrografia MEV em alta ampliação na Figura 13(e) mostra a formação de aglomerados (seta vermelha) e estruturas morfológicas piramidais com base quadrada (seta amarela), mostrando que o processo EPD ocorreu a uma baixa taxa de nucleação de Cu na superfície do fio, sem a ocorrência de evolução de hidrogênio. Li *et al.* (2015) afirmam que a evolução do hidrogênio na eletrodeposição forma minúsculos fluxos de hidrogênio como modelo dinâmico e, portanto, influencia a morfologia das camadas de Cu depositadas. Além disso, a micrografia da Figura 13(f), com ampliação de 50.000× revela NTCs (seta branca) completamente revestidos por cobre com pontos iniciais de aglomeração, além de faces prismáticas de cristal de Cu.

Este efeito é resultado da combinação de várias etapas, primeiramente ao tratamento com DMF, que apresentou melhor estabilidade da suspensão e bom desempenho durante a EPD dos NTCPMs com estes parâmetros de corrente e tensão, além da quantidade de eletrólito adequada. Aryasomayajula e Wolter (2013) afirmam que é necessário adicionar surfactantes para reduzir a energia superficial durante a dispersão em soluções aquosas e Su e Zhitomirsky (2013) apresentaram boas dispersões dos NTCPMs com tensões na faixa de 1–10 V. Bahru *et al.* (2018) elucidaram a análise de NTCs em DMF que permite bom desempenho via EPD em concentrações adequadas.

Neste processo, os NTCs funcionalizados não apenas diminuíram as forças de Van der Waals entre os tubos, mas também reduziram a aglomeração de substâncias, além de melhorar as ligações covalentes entre o enchimento e a matriz. Os NTCs, quando tratados com ácido, podem ser funcionalizados com os grupos –OH e –COOH (LABIDI e DJEBAILI, 2008), melhorando assim a interação entre a superfície metálica e o revestimento (ATA *et al.*, 2012, MARCELINO *et al.*, 2014). Logo, a funcionalização ajudou na interação entre o substrato metálico e o revestimento Cu/NTCs.

Além disso, a adição de iodo funcionou como agente de carga positiva e aumentou a carga superficial dos NTCs (BEHABTU *et al.*, 2013), além de atuar como elemento dopante que pode melhorar a condutância dos NTCs no sistema dopado com iodo (ZHAO *et al.*, 2011). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de NTCs dopados com iodo sugerem que a distribuição de iodo em cabos com NTCs dopados consiste em átomos dopantes intersticiais concentrados perto dos NTCs “contatos” e átomos dopantes distribuídos aleatoriamente na superfície dos NTCs (LI *et al.*, 2015).

A micrografia MEV mostrada na Figura 14 é referente à amostra Al@Cu/NTC-f (1.5), onde os fios de Al foram revestidos por Cu/NTC sob corrente de 1,5 A e aplicação de tensão de 16 V, gerando uma densidade de corrente de 0,015 A/cm². As Figuras 14(a)

mostram micrografias MEV com baixa ampliação ($200\times$), e a Figura 14(b) indica o EDS da região destacada na Figura 14(a), onde observamos picos de Cu, C e Al, além de impurezas como Bromo (Br).

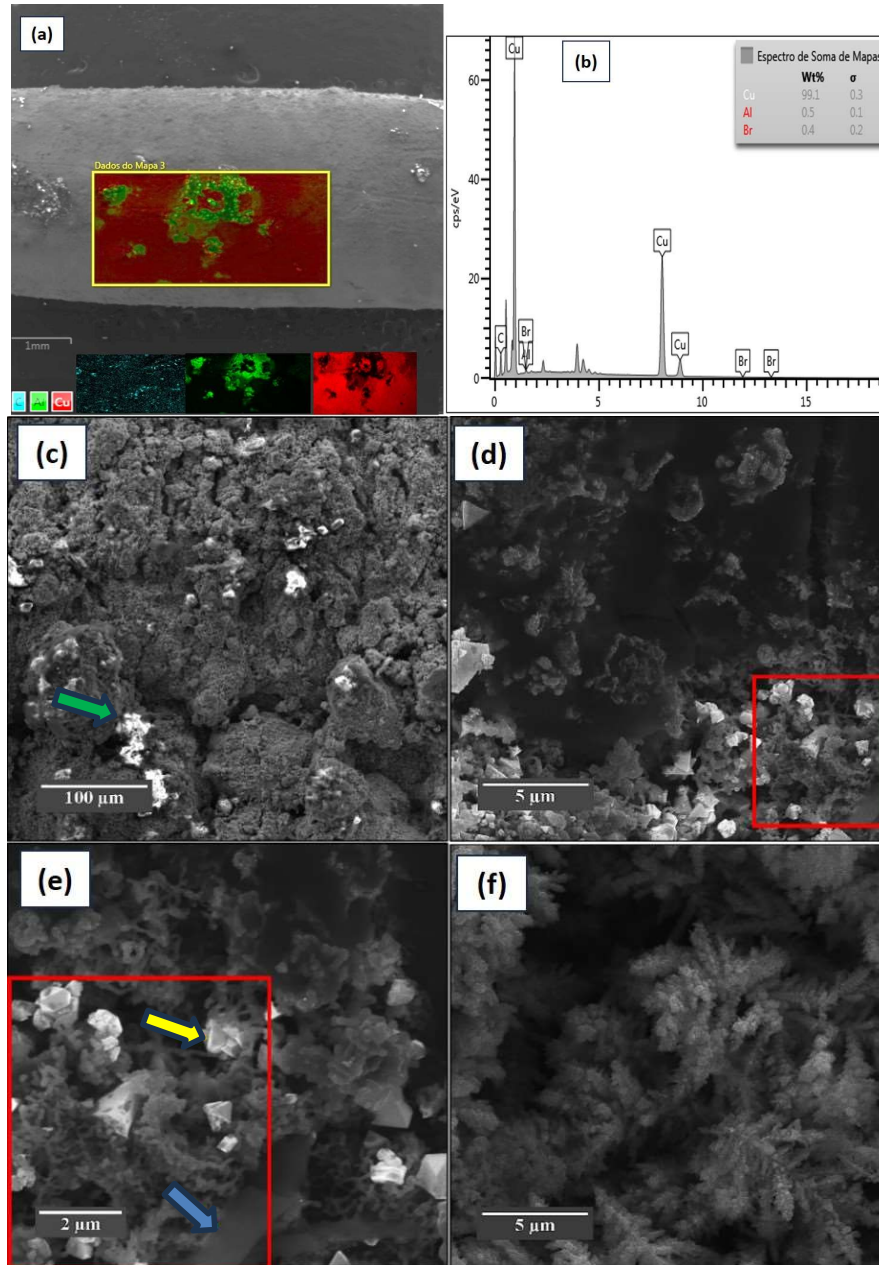


Figura 14- Morfologia do fio Al@Cu/NTC-f (1.5). (a) Mapa EDS. (b) gráfico EDS. (c) Micrografia MEV com ampliação de $667\times$ mostra rugosidade e pontos claros. (d) Micrografia com ampliação de $20.000\times$ com uma região sem nanorevestimento. (e) Micrografia com ampliação de $50.000\times$ mostra algumas estruturas de cobre. (f) Micrografia com ampliação de $50.000\times$ com morfologia em forma de nanofolhas.

A micrografia da Figura 14(c) em baixa ampliação mostra um revestimento mais rugoso e as áreas claras indicam possíveis impurezas (seta amarela), resultantes da reação do banho eletroforético e do eletrodo de Cu. Identificou-se na micrografia da Figura 14(d), com ampliação de $20.000\times$, uma região sem nanorevestimento devido ao processo de

formação de bolhas de hidrogênio próximo ao substrato, cujo efeito foi visível durante a eletrodeposição. A micrografia da Figura 14(e) é referente à ampliação em 50.000× da região limitada pelo retângulo em vermelho da micrografia da Figura 14(d), na qual observa-se estruturas em forma piramidais (seta verde), além de nanofolhas de Cu com superfície lisa (seta azul).

À medida que o potencial elétrico aplicado aumentou, houve energia livre em volume suficiente disponível para nucleação, mas não suficiente para nuclear um novo grão. Portanto, a nucleação foi direcional levando à formação de estruturas em forma de folhas. Wei *et al.* (2016), baseando-se em imagens MET de nanofolhas em camadas e dendritos em camadas, especularam um possível mecanismo de agregação limitado por difusão para descrever o processo de crescimento das nanofolhas.

O potencial elétrico, quando aumenta mais em outras regiões de forma diferente, há energia livre em volume suficiente disponível para nucleação, mas não o suficiente para o material crescer em todas as direções. Assim, a nucleação é aleatória. Isso leva à formação de dendritas, como podem ser observados na micrografia da Figura 14(f) em alta ampliação. Banthia *et al.* (2017) demonstraram que em um potencial mais negativo de -0,5 V, a difusão é dominante, formando dendritas de Cu. Instabilidades de crescimento causam redução de Cu^{2+} nas protuberâncias e são induzidos a crescer ramos ao longo de direções preferenciais para formar dendritas.

A rápida reação de redução do Cu^{2+} , números de novos íons de cobre se depositam constantemente no substrato durante este tempo de redução, e a difusão é a força motriz que controla a dinâmica de agregação das nanopartículas de Cu para formar nanoestruturas 2D dendríticas. Este fenômeno pode ser explicado dentro da agregação limitada por difusão (WEI *et al.*, 2016). Essas estruturas têm atraído mais atenção em vários campos de transportadores de catalisadores, eletrodos para baterias, sistemas de separação e sensores (LIU *et al.*, 2017).

LIU *et al.* (2017) concluíram que o aumento das densidades de potencial/ corrente facilita a deposição de Cu dentro dos espaços intersticiais de bolhas menores e leva à formação de mais dendritos interligados com poros menores e partículas de Cu, enquanto o aumento do tempo de deposição aumentou a quantidade de Cu depositado para mais dendritos com troncos mais longos, mas invariáveis ramos e partículas de Cu em tamanho.

A micrografia MEV da Figura 15 mostra o fio Al@Cu/NTC-f(1.8), que corresponde ao fio de Al revestido por Cu/NTC sob tensão de 22 V e corrente de 1,8 A, gerou densidade de corrente de 0,018 A/cm², utilizando mesma solução e processo das amostras anteriores.

Nesta configuração, a eletrodeposição ocorreu de forma muito instável, gerando muitas bolhas devido à alta densidade de corrente e ocasionando um revestimento com crescimento globular acentuado e, conseqüentemente uma superfície rugosa.

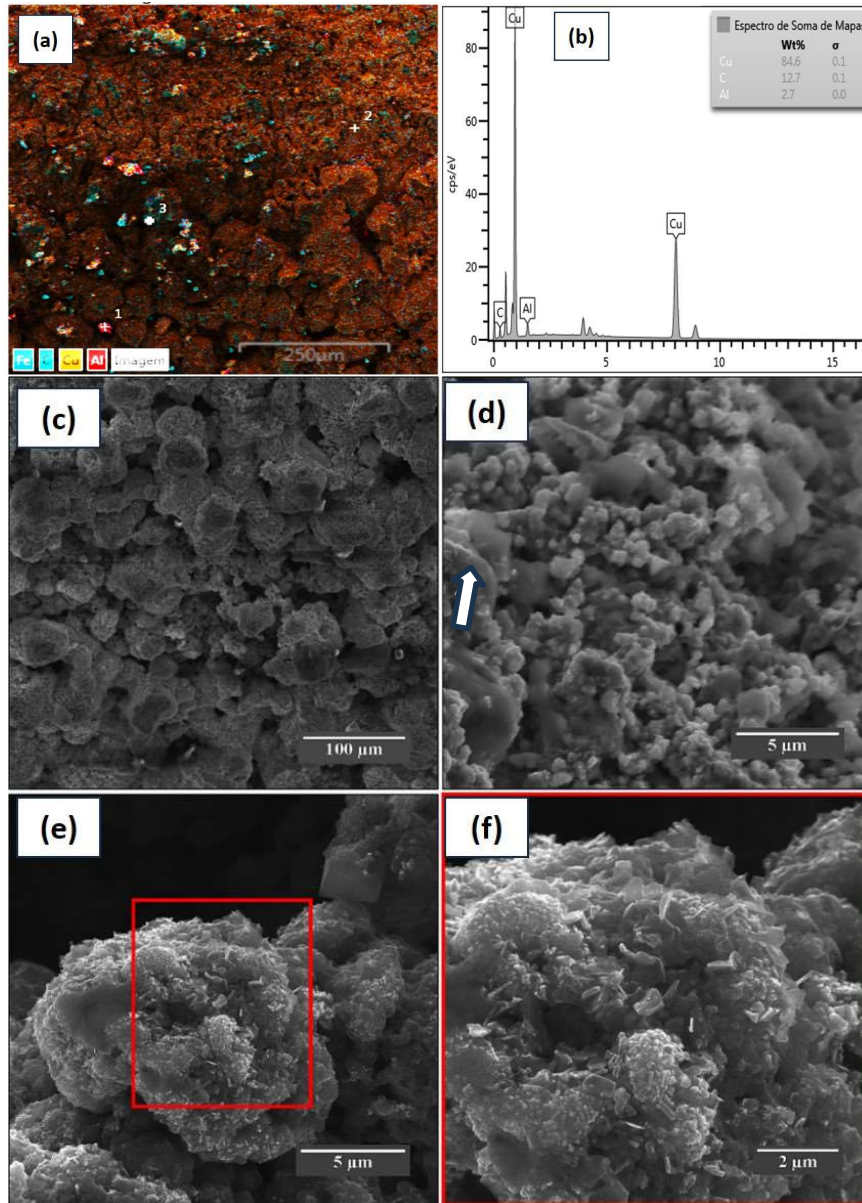


Figura 15- Morfologia do fio Al@Cu/NTC-f (1.8). (a) Mapa EDS. (b) gráfico EDS. (c) Micrografia MEV com ampliação de 667× mostrando muita rugosidade. (d) Micrografia com ampliação de 20.000× mostra morfologias triangulares. (e) Micrografia com ampliação de 50.000× mostra estrutura de couve-flor. (f) Micrografia com ampliação de 50.000× sobre a região limitada pelo retângulo vermelho da micrografia em c.

As Figuras 15(a) mostram micrografias MEV com baixa ampliação (200×), e a Figura 15(b) indica o gráfico EDS da região destacada na Figura 15(a), onde observamos picos de Cu, C e Al. Observa-se que a micrografia da Figura 15(c) revela claramente o aumento da rugosidade em comparação às amostras Al@Cu/NTC-f (1.2) e Al@Cu/NTC-f

(1.5), provavelmente devido ao aumento na densidade de corrente. O Cu depositado não será empilhado compactamente e tende a se desenvolver ao longo de três direções dimensionais, o que resulta em aglomerados de Cu porosos no eletrodo de trabalho, fenômeno similar foi indicado por Li *et al.* (2015). A micrografia da Figura 15(d) mostra uma região em alta ampliação, onde observa-se algumas estruturas triangulares na superfície do revestimento de Cu, além de NTCs (seta branca), tal efeito ocorre com acelerada nucleação do Cu, e o processo de eletrodeposição é acompanhado pela evolução de hidrogênio.

Nesta fase, quando o potencial elétrico é extremamente alto, tanto a nucleação quanto as direções de crescimento são aleatórios. Assim, uma estrutura com forma e o tamanho de partículas irregulares, semelhante a couve-flor pode ser formada (BANTHIA *et al.*, 2017) com taxa de crescimento igual em todas as direções, conforme mostram as micrografias das Figuras 15(e) e 15(f). Isso indica que os parâmetros utilizados não foram adequados para o processo, logo as propriedades elétricas da amostra Al@Cu/NTC-f (1.8) não apresentaram melhorias expressivas.

4.4- MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO Al@Cu*NTC-f (1.2)

A Figura 16 mostra a micrografia MEV do fio Al@Cu*NTC-f (1.2), sem cobreamento prévio, sendo revestido pelo processo EPD em solução de CuSO₄ e NTCs, aplicando uma corrente elétrica de 1,2 A por 8 min, com densidade de corrente de 0,012 A/cm². As Figuras 16 (a) e 16 (b) mostram micrografias MEV com ampliações de 550× e 11100×, respectivamente. Não houve boa aderência para esta amostra, evidenciando a necessidade de cobreamento prévio do substrato. A Figura 16 (c) e 16 (d) mostram as micrografias MEV com alta ampliação de 5530× e 13500×, cujas trincas são observadas na superfície (seta azul), indicando regiões de oxidação.

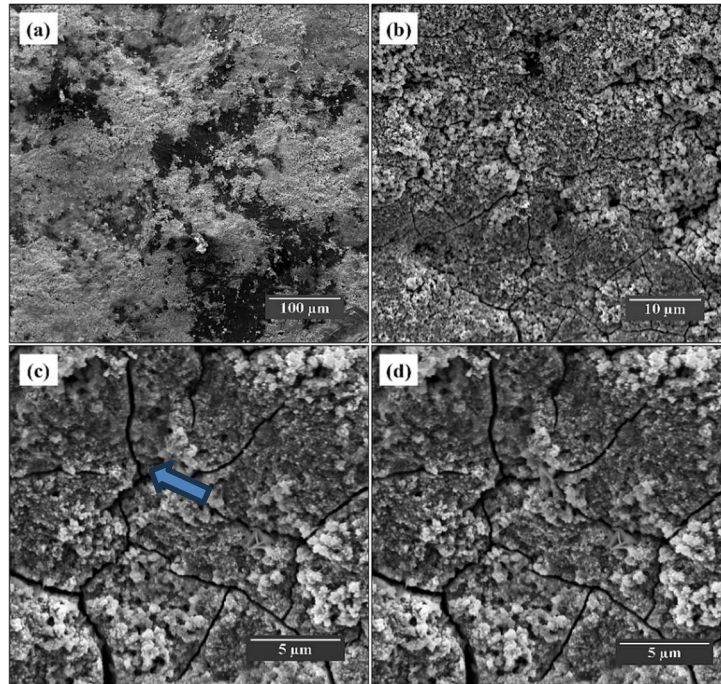


Figura 16 - Morfologia do fio Al@Cu*NTC-f (1.2). (a) Micrografia MEV com ampliação de 551 \times . (b) Micrografia MEV com ampliação de 1100 \times (c) Micrografia com ampliação de 5530 \times (d) Micrografia com ampliação de 11.100 \times

4.5- CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA POR DRX

Os resultados de DRX apresentados na Figura 17 foram obtidos a partir da análise do pó das amostras de NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1.2) em 2θ na faixa de 20° a 65° .

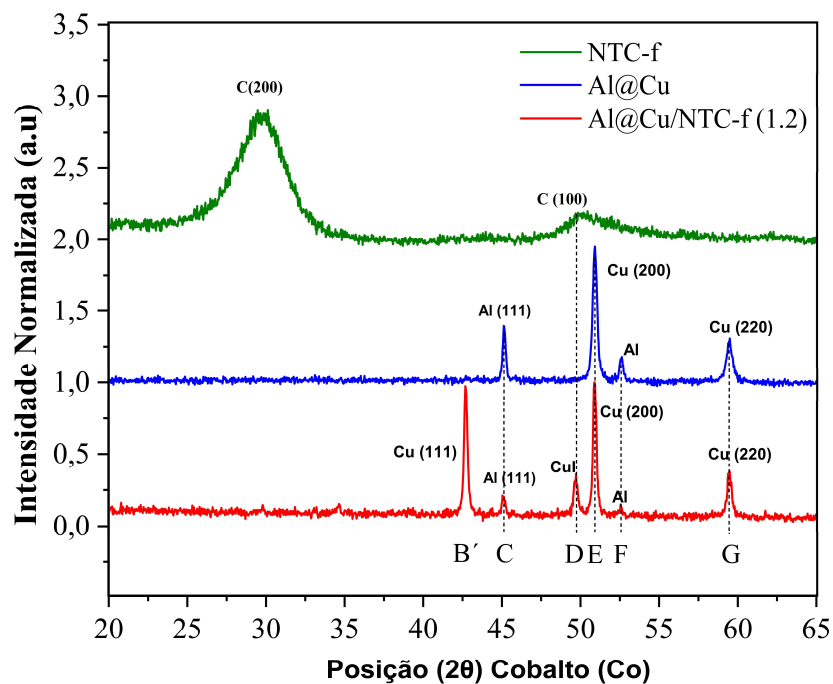


Figura 17- Padrões de DRX das amostras em pó de NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1.2)

Na amostra NTC-f, o pico (A) localizado em 2θ por volta de 30° corresponde ao pico de difração típico da estrutura hexagonal grafitica com orientação (220). A posição (B) próxima a 50° corresponde aos planos grafiticos com orientação (100) (HE *et al.*, 2020). Picos de difração da amostra de Al@Cu correspondentes ao Al foram observados principalmente na orientação cristalográfica (111) em $2\theta = 45,20^\circ$, aparecendo também na posição ($52,60^\circ$) (LIU *et al.*, 2020, RASHAD *et al.*, 2014). Dois picos de difração para a amostra podem ser claramente reconhecidos no espectro principalmente nas orientações cristalográficas (200) e (220) correspondentes ao plano de difração de Cu em $2\theta = 50,92^\circ$ e $2\theta = 59,20^\circ$, respectivamente. Banthia *et al.* (2017) afirmam que os sítios ativos dos filmes de Cu eletrodepositados variam não apenas a morfologia dos revestimentos, mas também as formas do cristal de equilíbrio tendo face de planos bem definidos como (100), (110) ou (111).

Todos os picos de Cu e Al na amostra Al@Cu foram também encontrados na amostra Al@Cu/NTC-f (1.2), contudo, nesta houve redução na intensidade dos picos de Al (indicando menor difração do substrato). Observa-se ainda o aparecimento dos picos D, onde o pico D corresponde a um índice de Miller (311) de CuI em 2θ próximo a 50° e indica a interação do Cu com o iodo (usado na dopagem de NTC-f) durante o processo de revestimento nanoestruturado. O Pico B' (em $2\theta = 42,68^\circ$) corresponde ao Cu que cresceu na direção (111), devido ao maior tempo e densidade de corrente, o que possivelmente é atribuído à adsorção preferencial dos NTCs no Cu (111). Essa intensa adsorção evita a redução adicional de íons de Cu nas faces de Cu (111) e promove o crescimento lateral do filme, resultando em filmes finos de Cu 2D de superfície lisa (WEI *et al.*, 2016), o que pode resultar na supressão do pico de difração dos planos grafiticos dos NTCs. As micrografias MEV da Figura 13(d) mostram que as estruturas de Cu envolveram os NTCs e isso também pode ter causado a supressão do pico (A). Comportamento semelhante foi relatado para NTCPMs-COOH revestido por Fe_3O_4 (HE *et al.*, 2020).

Na amostra Al@Cu, os crescimentos dos grãos foram suprimidos na direção (111) do Cu, indicando que os parâmetros de tensão e tempo de eletrodeposição (0,5 V e 5 min, respectivamente) não foram suficientes para favorecer o crescimento de grãos nesta direção durante o revestimento convencional. De acordo com a pesquisa de Mladenović *et al.* (2020), o aumento da densidade de corrente na eletrodeposição de filmes de Cu resulta na mudança preferencial de forte (220) para forte (111). Por outro lado, em alguns casos de eletrodeposição em baixa tensão, a orientação (111) muitas vezes não evolui. Este crescimento é consistente com as observações de Han *et al.* (2014) que, usaram aditivo

orgânico em Cu em substrato de Au (ouro) para formar cristалitos piramidais quadrados com direção Cu (200). Eles sugeriram que o motivo seriam as interações do aditivo com a superfície de Cu (111) mais fortes do que aquelas com a superfície de Cu (200), e esta interação mais forte bloqueou parcialmente o crescimento epitaxial na superfície de Cu (111) e levou a um maior crescimento na superfície de Cu (200) (WEI *et al.*, 2016).

Padrões de difração de raios-X foram usados para determinar o tamanho de cristalito (d) estimado por medidas de alargamento de linha na equação de Debye-Scherrer fornecida pela Equação (1). Onde λ é o comprimento de onda do raio-X em nanômetros igual a 0,1790 nm, β é a largura de meia altura do pico de difração (FWHM, do inglês *full width at half maximum*), e K é uma constante relacionada à forma do cristal no máximo igual a 0,9 (MGHEER e ABDULRAZZAK, 2016).

$$d = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

Os valores calculados da FWHM e tamanho de cristalito são apresentados, respectivamente, na Tabela 11 e Tabela 12, mostrando que as cristalinidades dos picos de Al (C) e (F) não se alteraram significativamente com a redução do Al de 39,30% para 11,80% nas amostras Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1.2), respectivamente, indicando a manutenção da cristalinidade. Embora as intensidades dos picos de Cu E e G da amostra Al@Cu/NTC-f (1.2) não tenham mudado em comparação com a amostra Al@Cu, houve aumento na cristalinidade e tamanho de grão, com redução do FWHM, possivelmente devido ao crescimento do Cu na orientação (111). É importante ressaltar que o percentual de Cu metálico se apresentou com 60,7% e 69,2% para as amostras Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1.2), respectivamente.

Tabela 11- Valores de FWHM e porcentagem de Al nas amostras em pó de NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1.2).

Amostras	FWHM (cm ⁻¹)								Al (%)
	A	B	B'	C	D	E	F	G	
NTC-f	4,5	4,1	-	-	-	-	-	-	-
Al@Cu	-	-	-	0,2336	-	0,3427	0,2549	0,4724	39,30
Al@Cu/NTC-f (1.2)	-	-	0,2532	0,2725	0,2997	0,2614	0,2817	0,3367	11,80

Tabela 12- Tamanhos de cristalitos e porcentagem de Cu em amostras em pó de NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1.2).

Amostras	d (nm)								Cu (%)
	A	B	B'	C	D	E	F	G	
NTC-f	2,57	2,72	-	-	-	-	-	-	0,0
Al@Cu	-	-	-	34,40	-	23,45	31,52	17,01	60,70
Al@Cu/NTC-f (1.2)	-	-	34,07	35,79	29,54	34,04	31,80	27,47	69,20

Song *et al.* (2010) sugerem que durante o processo de eletrodeposição em qualquer condição, os íons de Cu são continuamente reduzidos, assim Cu₂O é formado e então perfeitamente reduzido à fase de Cu metálico, o que melhora a condução elétrica e térmica dos nanocompósitos. Além disso, Subramaniam *et al.* (2013) afirmam que os NTCs suprimem as vias primárias de falha do Cu, aumentando a ativação da energia de difusão do Cu em sistemas Cu/NTCs, o que aumenta a cristalinidade da amostra com NTCs.

A Figura 18 revela os resultados de DRX das amostras analisadas diretamente na superfície do revestimento de NTC-f, Al@Cu, Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) na faixa de 20° a 90° (2θ). Na amostra NTC-f, o pico localizado em 2θ por volta de 30° corresponde ao pico de difração típico da estrutura hexagonal grafitica com orientação (220) e outro próximo a 50° corresponde aos planos grafiticos com orientação (100). Nas amostras dos fios nanoestruturados ocorreram a supressão dos picos referentes ao NTCs. Comportamento semelhante foi relatado para NTCPMs-COOH revestido por Fe₃O₄ (HE *et al.*, 2020). Abu-Dalo *et al.* (2022) também observaram tal comportamento em película de Poliétersulfona/nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (PES/NTCPM-f), indicando que os picos de difração de PES foram predominantes sobre os de NTC-f suprimindo seus picos, sugerindo a dispersão homogênea de NTC-f em membranas PES.

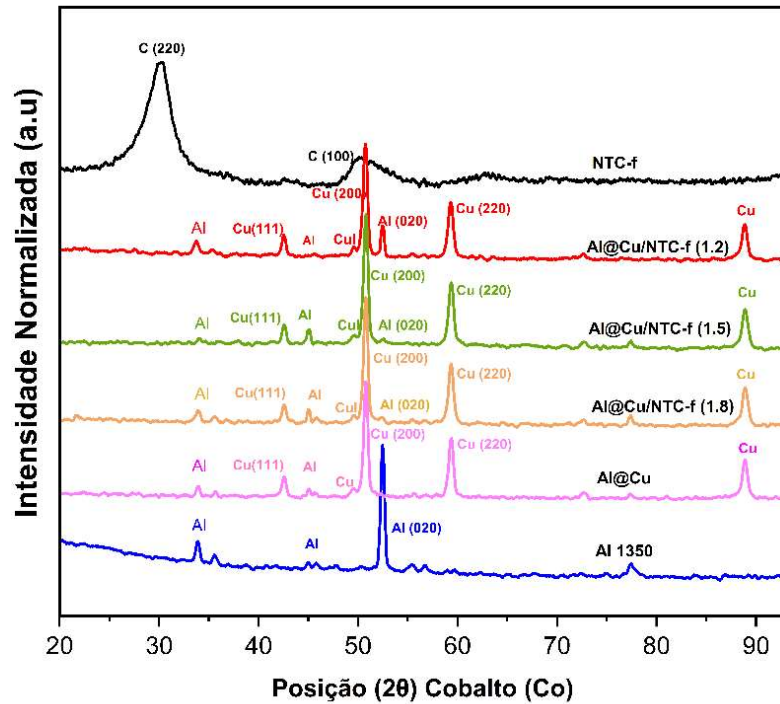


Figura 18- Padrões de DRX das amostras NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8).

Os picos de difração das amostras baseadas em substrato de Al foram observados principalmente na orientação cristalográfica (111) em $2\theta = 45,20^\circ$, aparecendo também na posição ($52,60^\circ$) e orientação (020), correspondentes ao Al, similarmente ao relatado por Liu *et al.* (2020) e Rashad *et al.* (2014). Os percentuais de Al das amostras são apresentados na Tabela 13, e foram mais expressivas no fio Al@Cu/NTC-f (1.8) com 10,2%.

Tabela 13- Valores de FWHM e porcentagem de Al nas amostras de NTC-f, Al@Cu, Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8).

Amostras	FWHM (cm ⁻¹)								Al (%)
	C (220)	C (100)	Al	CuI	Cu(200)	Al(020)	Cu(220)	Cu	
NTC-f	2,87	3,74	-	-	-	-	-	-	-
Al@Cu	-	-	0,40	-	0,47	-	0,60	0,59	6,1
Al@Cu/NTC-f (1.2)	-	-	0,54	0,87	0,52	0,37	0,63	0,61	4,2
Al@Cu/NTC-f (1.5)	-	-	0,43	0,77	0,51	1,08	0,59	0,67	10,2
Al@Cu/NTC-f (1.8)	-	-	0,63	0,98	0,49	1,28	0,60	0,65	11,2

Os picos de difração para as amostras nanoestruturadas e de Al@Cu podem ser claramente reconhecidos no espectro principalmente nas orientações cristalográficas (200) e (220) correspondentes ao plano de difração de Cu metálico em $2\theta = 50,92^\circ$, $2\theta = 59,20^\circ$, respectivamente, além do pico em $2\theta = 88,80^\circ$. Os percentuais de Cu são apresentados na Tabela 14, onde o fio Al@Cu/NTC-f (1.2) obteve menores valores de Al (4,2%) e maiores

percentuais de Cu metálico (82,2%), enquanto as amostras Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8) e Al@Cu apresentaram valores de Cu metálico de 81,70%, 77,70% e 80,60%, respectivamente.

Tabela 14- Tamanhos de cristalitos e porcentagem de Cu metálico em amostras de NTC-f, Al@Cu, Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8).

Amostras	d (nm)								Cu (%)
	C (220)	C (100)	Al	CuI	Cu(200)	Al (020)	Cu(220)	Cu	
NTC-f	0,66	0,05	-	-	-	-	-	-	-
Al@Cu	-	-	0,51	-	0,39	-	0,284	0,45	80,6
Al@Cu/NTC-f (1.2)	-	-	0,38	0,71	0,33	0,24	0,289	0,41	82,2
Al@Cu/NTC-f (1.5)	-	-	0,41	0,20	0,36	0,12	0,289	0,40	81,7
Al@Cu/NTC-f (1.8)	-	-	2,21	0,26	1,28	0,285	0,42	0,42	77,7

Na Figura 18, ainda é observado o aparecimento do pico corresponde ao índice de Miller (311) de CuI em 2θ em $49,60^\circ$ e um pico de Al próximo a $50,36^\circ$ para os fios nanoestruturado, indicando a interação do Cu com o iodo (usado na dopagem de NTC-f) durante o processo de revestimento nanoestruturado. Além disto, em $2\theta = 42,68^\circ$ o Cu cresceu na direção (111) e esta adsorção promoveu o crescimento lateral do filme, resultando em filmes finos de Cu 2D de superfície lisa (WEI *et al.*, 2016) conforme também observado na análise em pó.

Assim como utilizado na análise em pó, os padrões de difração de raios-X foram usados para determinar o tamanho de cristalito (d) estimado por medidas de alargamento de linha na equação de Debye-Scherrer. Utilizando comprimento de onda λ do raio-X em nanômetros igual a 0,1790 nm, β é a largura de meia altura do pico de difração (FWHM, do inglês *full width at half maximum*), e K é uma constante relacionada à forma do cristal no máximo igual a 0,9 (MGHEER e ABDULRAZZAK, 2016).

Os valores calculados da FWHM e tamanho de cristalito são apresentados, respectivamente, na Tabela 13 e Tabela 14, mostrando que as cristalinidades dos picos de Al não se alteraram significativamente, indicando a manutenção da cristalinidade, com exceção para amostra Al@Cu/NTC-f (1.8) que apresentou aumento do FWHM e aumento do tamanho de cristalitos d (nm) para o Al e Cu (200), porém, o cálculo de cristalinidade utilizando a ferramenta do *Origin peak Gauss* mostrou 90% de cristalinidade.

As intensidades dos picos de Cu metálico das amostras Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu não tiveram mudanças significativas, assim como não houve variação significativa no tamanho de grão e FWHM, indicando que não houve mudanças na

cristalinidade do material. Porém, o aumento do FWHM para o pico CuI, representa um aumento da efetividade da interação Cu/iodo, mecanismo importante para a condutividade do material, aliados com boa deposição e uniformidade do revestimento. Estas amostras apresentaram 92%, 88% e 90% de cristalinidade que estão relacionadas ao FWHM, Além disso, a cristalinidade apresentou-se maior para as amostras com percentuais maiores de Cu metálico e CuI.

4.6 CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman de NTC-f (como recebido) e fios nanoestruturados denominados Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8), derivados da eletroforese a 1,2 A, 1,5 A e 1,8 A respectivamente, mostram a presença de bandas D e G na faixa de 1200 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} , enquanto a banda 2D é observada na faixa de 2500 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , como visto na Figura 19. Essas bandas e suas sub-bandas são fundamentais para entender a influência do NTC-f dopado com iodo na melhoria das propriedades de condutores metálicos.

As deconvoluções Lorentzianas mostram os bandas satélites D_E e D_D ao redor da banda D (onde os subscritos E e D são devido as bandas do lado esquerdo e direito na banda D, respectivamente), além de D_{AL} e D_{OL} (que significam componente acústico longitudinal e óptico longitudinal do fônion, respectivamente) e a banda D_c , relacionado ao grau de carbono amorfo na amostra (BRITO *et al.*, 2021, LOUARN *et al.*, 1996, REIS *et al.*, 2018). A banda G apresenta duas sub-bandas principais, G_{int} e G_{ext} , devido à tensão/pressão do aglomerado de NTCs, tensão/deformação radial nos NTCs e proximidade das distribuições de diâmetros interno e externo dos NTCs, respectivamente (ARAÚJO *et al.*, 2017, BRITO *et al.*, 2021, REIS *et al.*, 2018).

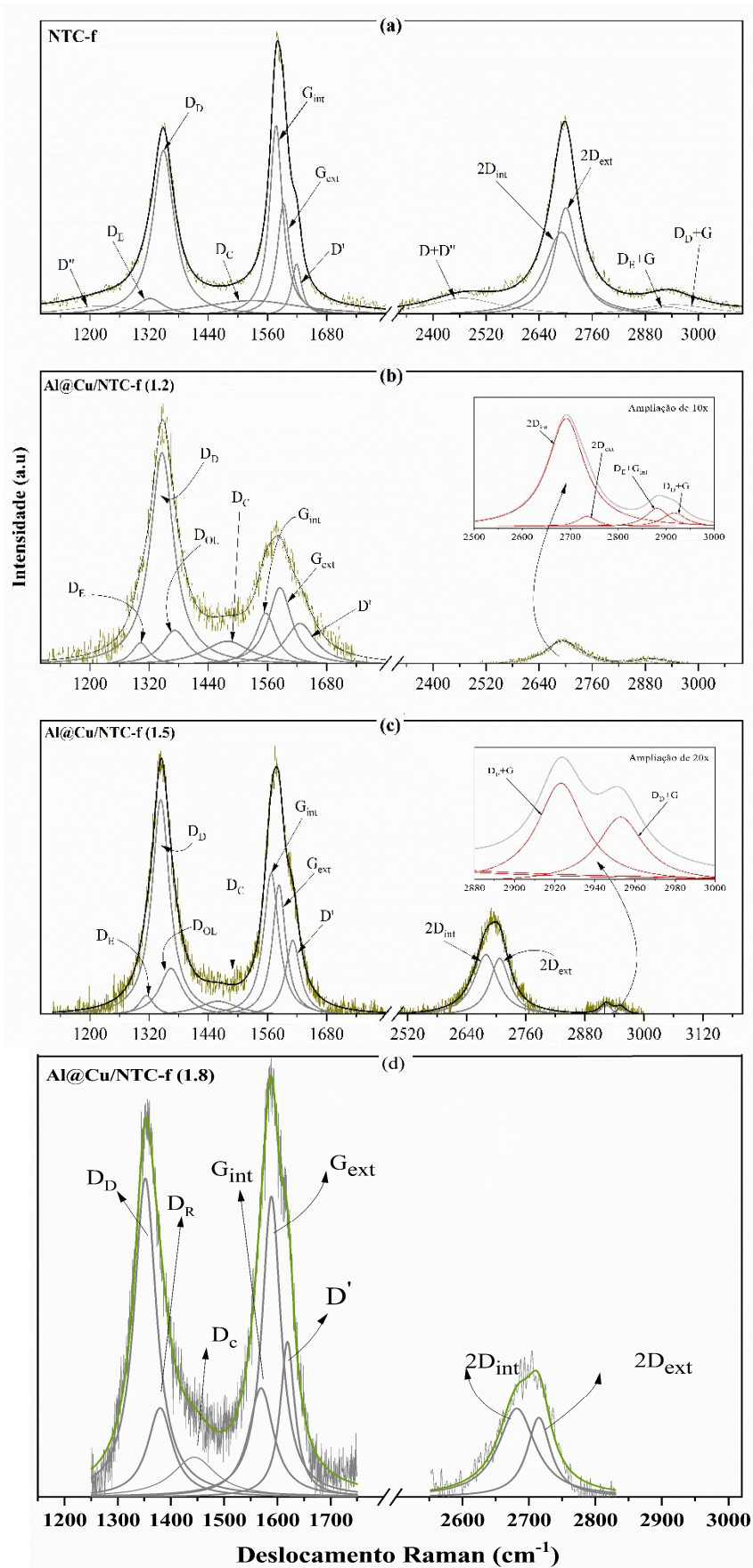


Figura 19- Espectro Raman das amostras (a) NTC-f, (b) Al@Cu/NTC-f (1.2), (c) Al@Cu/NTC-f (1.5) e (d) Al@Cu/NTC-f (1.8).

A banda 2D apresenta duas sub-bandas, denominadas como $2D_{int}$ e $2D_{ext}$, também relacionadas com as distribuições de diâmetros interno e externo dos NTCPMs, respectivamente (ARAÚJO *et al.*, 2017, BRITO *et al.*, 2021, REIS *et al.*, 2018). Além disso, uma associação entre os componentes D_{E+G} e D_{D+G} , com picos de 2820 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , pode fornecer novas informações sobre o espalhamento Raman devido ao processo de deposição de elétrons (BRITO *et al.*, 2021, REIS *et al.*, 2018) e tem algumas informações da banda D (DRESSELHAUS *et al.*, 2005, JORIO *et al.*, 2012, PIMENTA *et al.*, 2007). As posições de todos os picos referentes às bandas D, G (espalhamento Raman de primeira ordem) e banda 2D (espalhamento Raman de segunda ordem) estão descritas na Tabela 15 e Tabela 16, respectivamente.

Tabela 15- Picos Raman obtidos a partir de deconvoluções Lorentzianas das bandas D-, G.

Amostras	D_{AL}	D_E	D_D	D_{OL}	D_C	G_{int}	G_{ext}	D'
NTC-f	1198	1293,7	1354,7	-	1488	1566,7	1585,8	1623
Al@Cu/NTC-f (1.2)	-	1343,5	1359,2	-	1433,4	1559,3	1581,2	1615,8
Al@Cu/NTC-f (1.5)	-	1346,3	1370,7	-	1422,5	1572,1	1589,6	1618
Al@Cu/NTC-f (1.8)	-	1348,9	1376,7	-	1450	1569,4	1588,4	1615,7

Tabela 16- Picos Raman obtidos a partir das deconvoluções Lorentzianas da bana 2D.

Amostras	$2D_{int}$	$2D_{ext}$	D_{E+G}	D_{D+G}	D''
NTC-f	2690	2701	2900	2949	2467
Al@Cu/NTC-f (1.2)	2691	2734	2881	2916	-
Al@Cu/NTC-f (1.5)	2679	2707	2923	2952	
Al@Cu/NTC-f (1.8)	2681	2714	-	-	-

A Figura 20 mostra os dados que avaliam os efeitos nas camadas mais externas dos NTCPMs por meio da razão ID_D/IG_{ext} , onde observamos que houve um aumento de 1,47 (NTC-f) para 2,7 e 1,6 para as amostras Al@Cu/NTC-f (1.2) e Al@Cu/NTC-f (1.5), respectivamente, indicando que após o processo de eletrodeposição ocorreu um aumento na densidade de defeitos dos tubos mais externos dos NTCPMs, com maior efeito para a amostra Al@Cu/NTC-f (1.2). Este efeito, porém, não foi identificado para Al@Cu/NTC-f (1.8), o qual teve redução para 1,1.

Segundo Reis *et al.* (2018), a relação entre a quantidade de carbono amorfo e a cristalinidade dos nanotubos de carbono, definida como grau de carbono amorfo (ACD, do inglês *amorphous carbon degree*), é dada pela razão entre as áreas integradas da sub-banda D_c em relação às sub-bandas de G_{int} e G_{ext} , que se referem aos sítios de ligação sp^3 e sp^2 , respectivamente, de acordo com a Equação (2):

$$ACD = [\Sigma \text{área rel. (D}_c) / \Sigma \text{área rel. (G}_{int} + G_{ext})] \times 100\% \quad (2)$$

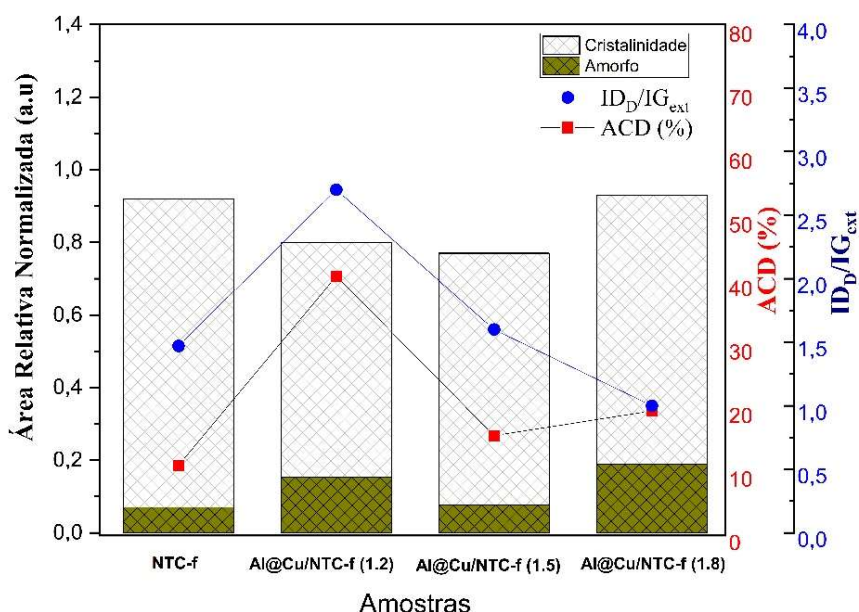


Figura 20- Razões de intensidade de pico relacionadas aos defeitos e grafitação dos tubos mais externos e grau de carbono amorfo obtidos para diferentes amostras, com as áreas relativas normalizadas pela área do NTC-f para cristalinidade e amorfo.

A Figura 20 também indica que as amostras de Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) apresentam, respectivamente, valores de ACD em torno de 30%, 5% e 10%, maiores que a amostra de NTC-f, indicando que ocorreram alterações morfológicas na estrutura dos nanotubos com mudança de ligação sp^2 para sp^3 durante as etapas de preparação e eletrodeposição sendo mais expressiva para os fios Al@Cu/NTC-f (1.2). A análise DRX confirma maior efeito dopante com o aumento de FWHM do pico CuI para a amostra Al@Cu/NTC-f (1.2). De fato, conforme evidenciado pelas micrografias MEV das Figuras 13(a), 14(a) e 15(a), uma superfície mais lisa é obtida no revestimento de eletrodeposição a 1.2 A, enquanto que densidades de corrente maiores formaram uma superfície mais rugosa que, segundo estudos de Timoshevskii *et al.* (2008), refletem no aumento da resistividade elétrica do fio eletrodepositado.

O fio Al@Cu/NTC-f (1.5) apresenta menos amorfo, mas a área relativa para a cristalinidade é 6% menor em comparação a amostra Al@Cu/NTC-f (1.2). A amostra do fio nanoestruturado Al@Cu/NTC-f (1.8), embora apresente maior cristalinidade, tem área amorfa maior, correspondendo a 30% em relação ao Al@Cu/NTC-f (1.2) e menor razão ID_D/IG_{ext}, além disso esta amostra não apresentou boa uniformidade na deposição devido a

evolução do hidrogênio durante o processo de eletrodeposição, causando também muita rugosidade e menor aderência.

A Figura 21 (a) mostra os deslocamentos das sub-bandas de G_{int} e G_{ext} , relacionadas às vibrações tangenciais das camadas mais internas e mais externas dos NTCPMs, respectivamente (ARAÚJO *et al.*, 2017) para as amostras Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) em comparação com a amostra de NTC-f. As posições de G_{int} e G_{ext} do fio Al@Cu/NTC-f (1.2), em comparação com a amostra NTC-f, apresentam desvios para baixas frequências (*redshift*) em torno de 22 cm^{-1} e 8 cm^{-1} , respectivamente, evidenciando um processo mediado por *n-doping* com maior densidade de defeitos/desordem e, portanto, conforme ilustrado na Figura 21(b), com aumento médio de 17 cm^{-1} e 28 cm^{-1} em FWHM das sub-bandas de G_{int} e G_{ext} , respectivamente.

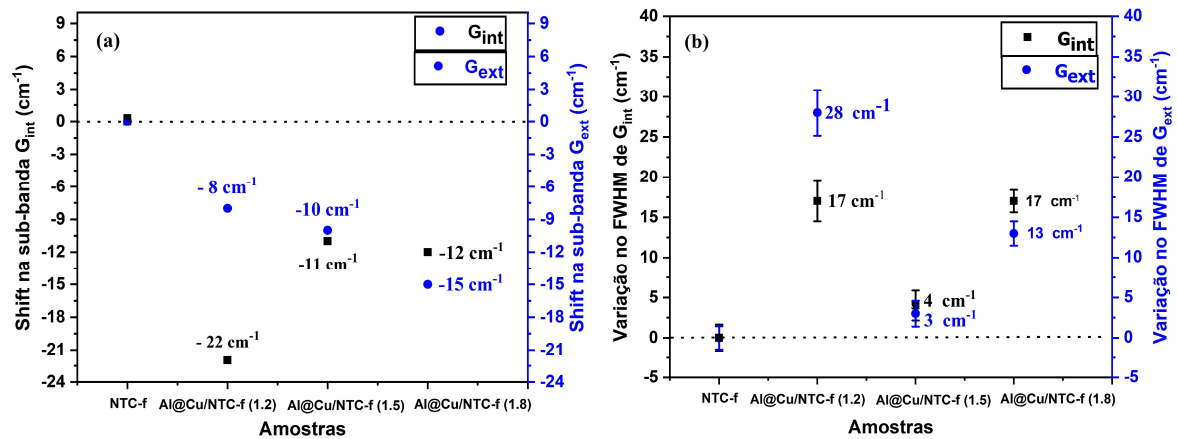


Figura 21- (a) Deslocamentos e (b) variações de FWHM das sub-bandas G_{int} e G_{ext} das amostras Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) em comparação com a amostra NTC-f como recebida.

As amostras Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) também apresentam *redshifts* em comparação à amostra NTC-f, conforme mostra a Figura 21, sendo 11 cm^{-1} para G_{int} e 10 cm^{-1} para G_{ext} , e 12 cm^{-1} para G_{int} e 15 cm^{-1} para G_{ext} , respectivamente. No entanto, nota-se que é mediada por uma densidade de defeitos menor do que a amostra Al@Cu/NTC-f (1.2), apresentando um aumento médio de 4 cm^{-1} e 3 cm^{-1} na FWHM das sub-bandas G_{int} e G_{ext} , para Al@Cu/NTC-f (1.5) e 17 cm^{-1} e 13 cm^{-1} na FWHM das sub-bandas G_{int} e G_{ext} , para Al@Cu/NTC-f (1.8), evidenciando que os efeitos de dopagem foram mais intensos para a amostra Al@Cu/NTC-f (1.2), refletindo nas melhorias das propriedades do nanocompósito.

Nesse processo, ocorreu a expansão das camadas dos tubos de carbono devido ao efeito da dopagem com iodo após o processo de eletroforese. Este efeito foi mais expressivo

nas camadas mais externas dos tubos, principalmente no fio Al@Cu/NTC-f (1.2), indicando que este sofreu maiores níveis de dopagem com iodo. A expansão foi gerada pela repulsão entre camadas carregadas negativamente causadas pela interação polar com o iodo nas camadas mais externas dos NTCs, promovendo uma separação das camadas carbonáceas.

O grau de transferência de carga entre o doador (Cu) após a oxidação e o NTC-f pode ser definido pela quantidade f , que é a carga transferida por átomo de C (EKLUND *et al.*, 1985). Usando o estágio em 1.2 A, 1.5 A e 1.8A em comparação à amostra NTC-f e usando a carga de transferência média $\Delta\omega/\Delta f \approx 460 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$, para o Al@Cu/NTC-f (1.2) obteve-se $f \approx 1/57$, indicando a transferência de carga de um espaço livre por átomo de 57 C. Este efeito está de acordo com a componente G_{ext} que indicou uma transferência de carga crescente para a banda π revelando efeitos *redshift* no G_{ext} .

A Figura 22 (a) mostra os deslocamentos das sub-bandas $2D_{\text{int}}$ e $2D_{\text{ext}}$ das amostras Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) em comparação com a amostra NTC-f, revelando que a dopagem de carga no sistema está associada ao processo de obtenção e deposição eletroforética dos fios. Em comparação com a amostra de NTC-f como recebida, o fio Al@Cu/NTC-f (1.2) apresenta desvios de 1 cm^{-1} e 33 cm^{-1} para o $2D_{\text{int}}$ e $2D_{\text{ext}}$, respectivamente, demonstrando deformação principalmente na distribuição dos tubos mais externos. Em contraste, o fio Al@Cu/NTC-f (1.5) tem um desvio de 11 cm^{-1} para $2D_{\text{int}}$ e um desvio de 6 cm^{-1} para $2D_{\text{ext}}$. Para Al@Cu/NTC-f (1.8), o desvio é de 15 cm^{-1} para $2D_{\text{int}}$ e 10 cm^{-1} para $2D_{\text{ext}}$, com processo *n-doping* com maior intensidade nas camadas mais internas. De fato, uma perda ou ganho de carga resulta na compressão e expansão da rede cristalina dos nanotubos que ocorrem durante o mecanismo de eletrodeposição Cu/NTC-f sobre o substrato de Al, caracterizando *n-doping* e *p-doping*, respectivamente.

Nesse sentido, a Figura 22 (b) mostra que, em comparação com a amostra NTC-f, o FWHM $2D_{\text{int}}$ aumentou em média 7 cm^{-1} , enquanto o FWHM $2D_{\text{ext}}$ diminuiu em média 9 cm^{-1} para o Al@Cu/NTC-f (1.2), que estão relacionados ao potencial iônico das distribuições de diâmetro, como observado também por Buonocore *et al.* (2008). No fio Al@Cu/NTC-f (1.5), o FWHM de $2D_{\text{int}}$ e $2D_{\text{ext}}$ reduziu em média 26 cm^{-1} e 12 cm^{-1} , respectivamente, e para Al@Cu/NTC-f (1.8) o FWHM de $2D_{\text{int}}$ e $2D_{\text{ext}}$ reduziu em média 17 cm^{-1} e 17 cm^{-1} , respectivamente, em comparação aos valores de FWHM da amostra de NTC-f.

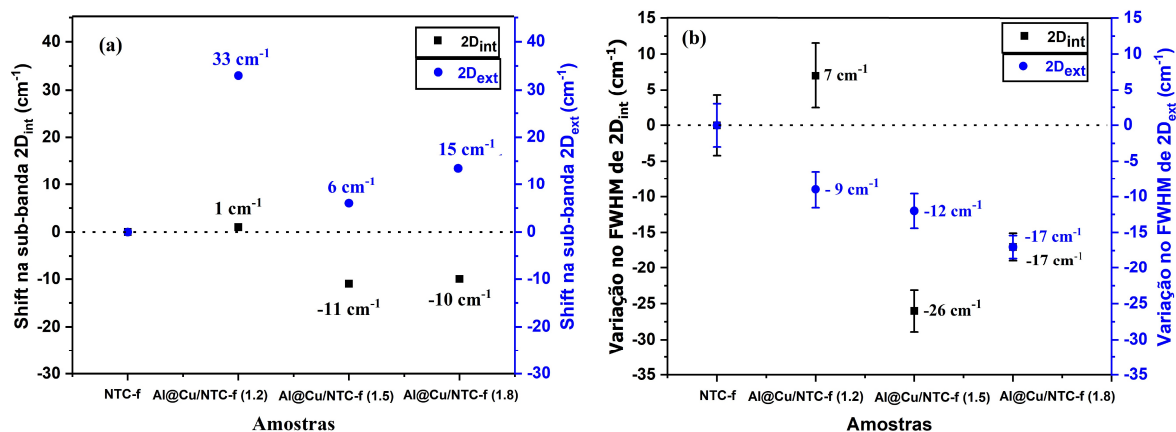


Figura 22- (a) Deslocamentos e (b) variações de FWHM das sub-bandas 2D_{int} e 2D_{ext} das amostras Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) em comparação com a amostra NTC-f recebida.

4.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FIOS CONVENCIONAIS E NANOESTRUTURADOS

Os fios condutores comerciais usados em linhas de transmissão de energia são produzidos principalmente por ligas de Al. Os cabos mais utilizados são condutores de alumínio 1350 (Al 1350), liga de alumínio 1120 (Al 1120) e liga de alumínio 6201 (Al 6201), que possuem uma condutividade IACS de 61%, 59% e 53% à temperatura ambiente, respectivamente (ACL CABLES, 2022), onde a liga 1350 é no mínimo 2 e 8 % mais condutiva que os condutores 1120 e 6201, respectivamente. Assim, foram utilizados fios padrão Al 1350 como substrato a ser revestidos com Cu/NTC-f em solução de CuSO₄, cujo IACS calculado a partir das medições de resistividade foi de $61,89 \pm 0,55\%$.

Conforme mostrado na Figura 23, o fio nanoestruturado Al@Cu/NTC-f (1.2) resultou em condutividades elétricas superiores em comparação com as ligas convencionais Al 1120, Al 6201, Al 1350 padrão e também em comparação aos fios nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8), Al@Cu*NTC-f (1.2) e ao fio condutor Al@Cu, todos à temperatura ambiente. É importante ressaltar que as amostras Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8) também apresentaram um aumento nos valores de IACS em comparação ao fio padrão. Estas amostras apresentaram bons resultados relacionados a cristalinidade para as análises Raman e DRX.

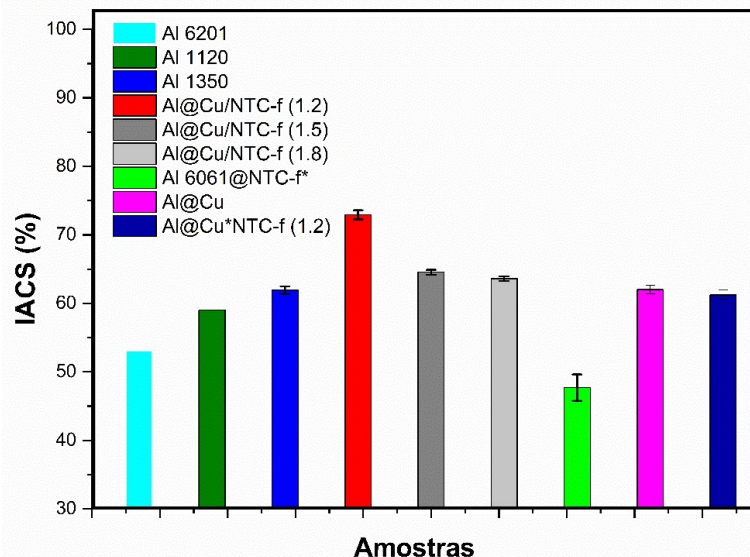


Figura 23- Comparação entre os valores de IACS dos fios convencionais Al 6201, Al 1120 e Al 1350 com o fio Al@Cu e os fios nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu*NTC-f (1.2) e Al 6061@ NTC-f, a temperatura ambiente. Valores de Al 1120 e Al 6201A extraídos de ACL Cables PLC (2022). *Valor de Al 6061@NTC-f extraído de RODRÍGUEZ-SALINAS *et al.* (2020).

A análise da Variância (ANOVA) foi utilizada para o tratamento estatístico, por ser um método que testa a igualdade de duas ou mais médias entre grupos, baseado na análise das variâncias amostrais. Os dados coletados foram separados em grupos e analisados utilizando o *software Past* para definir se as diferenças eram significativas. Conforme mostra a Tabela 17, podemos identificar que o valor de F calculado (F-cal) é bem maior que Fc (F crítico) e o MQ (média ao quadrado) entre os grupos (126,64) é maior que o MQ dentro do grupo (0,2902), para o nível de significância de 5%, além disso, o P-valor é menor que 0,05. Pode-se afirmar com 95% de confiança que há pelo menos uma diferença significativa entre os grupos, então a hipótese nula (H₀) pode ser rejeitada.

Tabela 17- Resultados da Análise da Variância (ANOVA) via *software Past*.

Fonte de variação	SQT	Grau de liberdade	Média ao quadrado	F-cal	Fc	P- Valor
ANOVA						
Entre grupos	506,56	4	126,64	436,40	3,92	9,94x10 ⁻²³
Dentro dos grupos	7,25	25	0,2902	-	-	
Total	213,81	29	-	-	-	
Teste Tukey						
	Grau de Liberdade	Q- tab	MQR	DMS		
	25	4,51	0,2902	0,10		

O Teste de Tukey foi utilizado para comparar todos os possíveis pares de médias baseando-se na diferença mínima significativa (DMS), e considerando a distribuição da amplitude, o quadrado médio dos resíduos da ANOVA e o tamanho amostral dos grupos, foram analisados os resultados. O Teste na Tabela 17, mostra o valor DMS (0,10), a diferença entre as médias do desempenho do grupo e o grau de liberdade. Observa-se que todas as diferenças entre os grupos foram menores que DMS, com exceção dos grupos (Al@Cu) em relação ao grupo (Al 1350), conforme Tabela 18. Isso confirma a observação preliminar de que os condutores nanoestruturados apresentam diferenças significativas em relação as outras amostras.

Tabela 18- Resultados Teste Tukey via *software Past*.

Amostras	Al 1350	Al@Cu/NTC-f (1.2)	Al@Cu/NTC-f (1.5)	Al@Cu/NTC-f (1.8)	Al@Cu
Al 1350	-	0,003993	0,003665	0,003601	0,2819
Al@Cu/NTC-f (1.2)	0,003993	-	0,003993	0,003926	0,0043337
Al@Cu/NTC-f (1.5)	0,003665	0,003993	-	0,008576	0,003993
Al@Cu/NTC-f (1.8)	0,003601	0,003926	0,008576	-	0,003926
Al@Cu	0,2819	0,004337	0,003993	0,003926	-

A Tabela 19 mostra que o fio Al@Cu/NTC-f (1.2) (revestido por eletroforese a 1,2 A) apresentou uma condutividade IACS de $72,93 \pm 0,63\%$, enquanto o fio Al@Cu/NTC-f (1.5) (revestido por eletroforese a 1,5 A) apresentou uma condutividade IACS de $64,54 \pm 0,88\%$, o que corresponde a um aumento na condutividade elétrica em torno de 18% e 4,3%, respectivamente, em comparação ao fio Al 1350 padrão. O fio Al@Cu/NTC-f (1.8) (revestido por eletroforese a 1,8 A), com IACS de $62,52 \pm 0,74\%$, chegou a um aumento de aproximadamente 2,49% na condutividade elétrica, mostrando que apesar dos parâmetros inadequados do processo que resultaram em morfologias desfavoráveis para este fio, houve um aumento na condutividade elétrica em comparação ao condutor padrão Al 1350.

Tabela 19- Resultados do IACS dos condutores em relação ao condutor padrão al 1350 a temperatura ambiente

Amostras	(%) IACS	Varição do IACS
Al 1350	61,89 \pm 0,15	-
Al@Cu/NTC-f (1.2)	72,96 \pm 0,63	~ 18 %
Al@Cu/NTC-f (1.5)	64, 54 \pm 0,88	~ 4,3 %
Al@Cu/NTC-f (1.8)	62,52 \pm 0,74	~ 2,49 %
Al@Cu	62,50 \pm 0,61	~ 0,6%
Al@Cu*NTC-f (1.2)	60,24 \pm 0,68	~ (-)1%
Al6061@NTC-f	47,7 \pm 1,93	~ 9,6 %

Os fios Al@Cu*NTC-f (1.2) e Al@Cu também foram analisados e mostraram IACS de $60,24 \pm 0,68\%$, correspondendo a redução de $\pm 1\%$, provavelmente não ocorreu interação entre NTCs e matriz. A amostra Al@Cu apresentou IACS de $62,50 \pm 0,61\%$, aumento de $\pm 0,6\%$, conforme Tabela 19. É importante ressaltar que o fio Al@Cu*NTC-f (1.2) foi desenvolvido usando os mesmos parâmetros da amostra Al@Cu/NTC-f (1.2), porém sem o cobreamento prévio, não apresentando bons resultados na deposição e pouca aderência, o que confirma a importância do cobreamento por eletrólise do substrato para posteriormente realizar processo eletroforético com NTCs.

Além disto, o fio Al@Cu gerou um pequeno aumento na condutividade do material, logo este revestimento além de ajudar na eficiência da deposição e interação matriz-NTCs, ainda é parâmetro importante para melhorar a condutividade do condutor. Apesar da amostra Al@Cu conter alto percentual de Cu metálico em relação as amostras Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8), ainda assim não apresentou IACS superior aos fios nanoestruturado, indicando que os NTCs dopados são os principais responsáveis pela melhoria da condutividade.

Rodríguez-Salinas *et al.* (2020) relataram condutividade elétrica IACS de $47,7 \pm 1,93\%$ para o Al 6061 revestido por eletrodeposição com NTC-f não dopado (Al 6061@NTC-f), o que correspondeu a um aumento máximo de $9,6\%$ em comparação com a liga não revestida. Esse aumento, no entanto, mostrou-se quase duas vezes menor que o obtido para o fio Al@Cu/NTC-f (1.2) (como mostra a Figura 21), sugerindo que o sistema Cu/NTC-f dopado com iodo apresenta maior eficiência na condução em comparação ao nanocompósito eletrodepositado apenas por NTC-f. Este maior efeito, possivelmente ocorreu devido ao aumento da concentração de carga e da mobilidade dentro de feixes de NTCs (BEHABTU *et al.*, 2013, TONKIKH *et al.*, 2015, ZHAO *et al.*, 2011). Tais resultados mostram a importância da dopagem dos NTCs no revestimento de condutores via EPD para melhorias na condução de fios metálicos utilizados na transmissão de energia.

O iodo que permaneceu na superfície dos NTCs possui uma ligação química relativamente forte e promove um aumento na condução em conjunto com as propriedades dos NTCs (ZHAO *et al.*, 2011). Li e Fahrenthold (2018) demonstraram por meio de modelagem computacional que, a condutância dos NTCs dopado com iodo é afetada pela concentração e distribuição do dopante, promovendo a condução metálica ao sistema devido à formação de estruturas de poliiodeto (LI e FAHRENTHOLD, 2018, WU *et al.*, 2014, ZHAO *et al.*, 2011, ZUBAIR *et al.*, 2017), além da criação de canais de condução dopada (dopagem assimétrica axial) em NTCs e condução em cadeias de poliiodeto, por meio do

mecanismo de Grotthuss (LI e FAHRENTHOLD, 2018). Além disso, a coesão eletrostática coulombiana local entre os feixes de NTCs, devido aos momentos dipolares induzidos na superfície, promove um aumento na condutância elétrica e térmica de quase 2,8 vezes maior em comparação ao não funcionalizado (QIU *et al.*, 2016).

A Figura 24 compara a condutividade elétrica das amostras Al 1350 e Al@Cu/NTC-f(1.2), Al@Cu/NTC-f(1.5), Al@Cu/NTC-f(1.8) e Al@Cu durante o aquecimento de 25 °C a 50 °C. A condutividade IACS dos condutores reduziram com o aumento da temperatura, efeito comum nas linhas de transmissão. A redução da condutividade teve um efeito mais expressivo para o condutor padrão Al 1350 e Al@Cu, seguindo um mecanismo padrão de condução metálica, este fenômeno limita a utilização dos cabos elétricos.

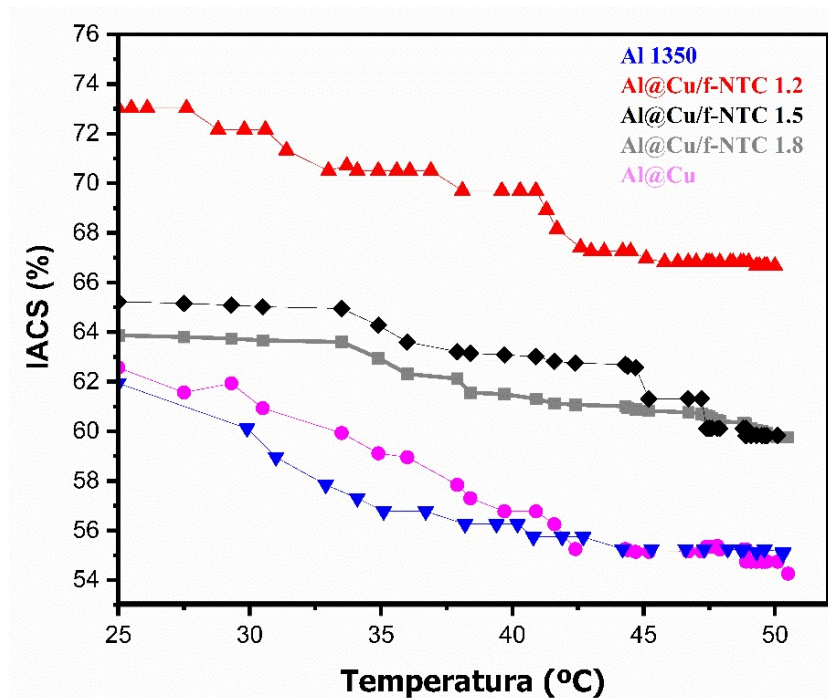


Figura 24- Comparação entre valores IACS das amostras Al 1350, Al@Cu/NTC-f(1.2), Al@Cu/NTC-f(1.5), Al@Cu/NTC-f(1.8) e Al@Cu medidos em função do aquecimento de 25 a 50 °C.

O condutor padrão Al 1350 e Al@Cu mostram curvas similares e reduziram a condutividade IACS em aproximadamente 12% e 11% ao serem aquecidos até 50 °C, respectivamente. São valores superiores em comparação a redução dos condutores nanoestruturados que se apresentaram abaixo de 8,3%. Essa variação ocorre em virtude da excitação térmica dos átomos dos materiais condutores, indicando maiores coeficientes de expansão térmica (CTE) para as amostras Al 1350 e Al@Cu. O CTE do fio de Al é relativamente alto (RASHMI *et al.*, 2017) por volta de $23,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, enquanto o CTE dos NTCs é $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (UJAH *et al.*, 2022a), logo os condutores nanoestruturados apresentam

menor CTE, contribuindo para menores dilatações térmicas, o que reflete em menores flexas entre as tores das linhas de transmissão.

A condutividade IACS dos condutores nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) reduziram os valores de IACS para 66,82%, 59,95% e 59,76% respectivamente, ao serem aquecidos até 50 °C. Mesmo assim, mantiveram valores de condutividade superiores ao Al padrão 1350 nessa mesma temperatura de aquecimento. O fio Al@Cu/NTC-f (1.2) manteve-se 21% maior, enquanto os condutores Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) apresentaram percentuais de 8,5% e 8,14% superiores em relação ao Al 1350, conforme mostra a Tabela 20. Tais resultados demonstram que os fios nanoestruturados apresentam maior estabilidade com o aumento da temperatura e menor tendência às deformações térmica. Isto evidencia que os condutores nanoestruturados poderão operar com temperaturas superiores as atuais, sem o risco de recozimento do cabo, que levaria a redução das propriedades mecânicas.

Nota-se também que o condutor Al@Cu apresentou valores de IACS menores que o condutor padrão ao ser aquecido, porém muito próximo aos valores do condutor Al 1350. Porém, segundo o tratamento estatístico, esses valores não apresentaram variação significantes.

Tabela 20- Resultados dos IACS (%) em relação ao fio padrão a 50 °C.

Amostras	IACS (%) a 50 °C	IACS em relação ao Al 1350	
		à Temperatura ambiente	IACS a 50 °C em relação ao Al 1350
Al 1350	55,26	-	-
Al@Cu/NTC-f (1.2)	66,82	~18 %	~ 21 %
Al@Cu/NTC-f (1.5)	59,95	~4,3 %	~ 8,5%
Al@Cu/NTC-f (1.8)	59,76	~2,49 %	~ 8,14%
Al@Cu	54,94	~ 0,6 %	-0,32 %

Os fios nanoestruturados demonstram uma predominância do mecanismo de condução metálico sobre o mecanismo de condução por tunelamento. Nota-se ainda que, embora a excitação térmica provoque o espalhamento de elétrons no Cu e no Al, os NTCs (com sua alta condutividade térmica) e as vibrações térmicas nos grupos funcionais ligados a sua superfície (QIU *et al.*, 2016), assim como a dopagem de iodo, continuam favorecendo a formação de canais de condução, fazendo com que a condutividade do fio Al@Cu/NTC-f (1.2) mesmo aquecido até 50 °C permaneça aproximadamente 8% superior ao IACS do fio Al 1350 a temperatura ambiente.

Além disso, a condutividade térmica do Al é principalmente eletrônica, enquanto que a condutividade térmica do Cu/NTCs é dominada por fônons que, devido ao acoplamento elétron-fônon, arrastam elétrons na direção da propagação do calor e continuam a favorecer o transporte eletrônico. De acordo com Li *et al.* (2020), o valor maior de FWHM da sub-banda de G_{int} , demonstrado no espectro Raman da Figura 19 e na variação FWHM da Figura 21 (b), implica no forte acoplamento elétron-fônon. O FWHM mais expressivo na sub-banda G_{int} da amostra Al@Cu/NTC-f (1.2) em comparação às amostras Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) confirma o maior efeito dopante por iodo, o que reflete em maior condutividade elétrica.

Adicionalmente, os resultados de resistividade apresentados na Figura 25 comprovam que o fio Al@Cu/NTC-f (1.2) apresentou um decréscimo médio de $4,28 \times 10^{-9} \Omega m$ em comparação à resistividade de $28,31 \times 10^{-9} \Omega m$ do fio Al 1350. Enquanto isso, os fios Al @Cu/NTC-f (1.5) e Al @Cu/NTC-f (1.8) tiveram redução em média de $1,13 \times 10^{-9} \Omega m$ e $0,85 \times 10^{-9} \Omega m$, respectivamente.

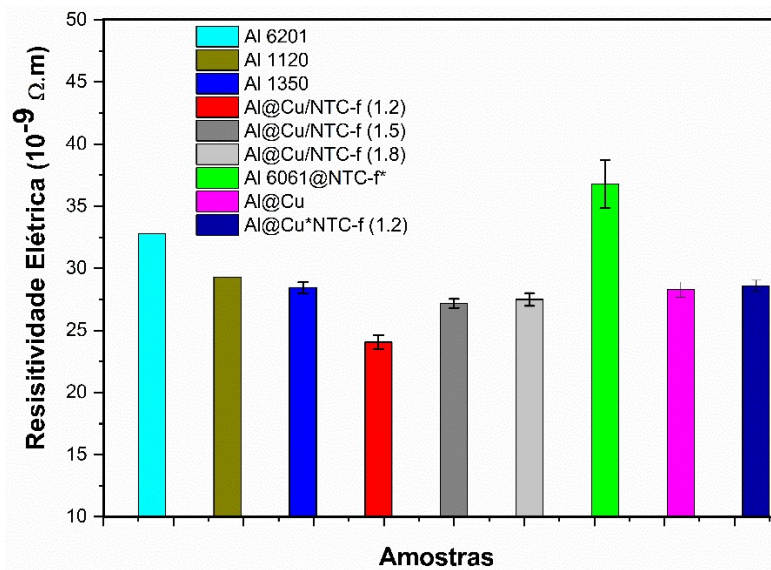


Figura 25- Comparação entre as resistividades elétricas dos fios convencionais Al 6201A, Al 1120 e Al 1350 com o fio Al@Cu e os fios nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8), Al@Cu*NTC-f (1.2) e Al 6061@NTC-f, em temperatura ambiente. Valores de Al 1120 e Al 6201A extraídos de ACL Cables PLC (2022). *Valor de Al 6061@NTC-f extraído de RODRÍGUEZ-SALINAS *et al.* (2020).

De acordo com Timoshevskii *et al.* (2008), estruturas rugosas, como observadas nos fios Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) devido as maiores tensões aplicadas, tendem a apresentar redução na condução. Isto é atribuído ao espalhamento de elétrons na superfície de Fermi, que é consideravelmente atingida pela rugosidade. Javidjam *et al.* (2018) afirmam que a rugosidade da superfície aumenta a resistência elétrica. Como a rugosidade

desempenha um papel na capacitância de filmes finos, ela afeta a condutividade, além disso, a relação entre condutividade elétrica (σ) e rugosidade (w) segue a forma de $\sigma \sim w^{-2}$ (SUBRAMANIAM *et al.*, 2013).

Assim, nota-se que enquanto a melhor dispersão dos NTCs na solução pode aumentar os canais de condução e suprimir possíveis falhas decorrentes da eletrodeposição (SUBRAMANIAM *et al.*, 2013), o aumento da tensão elétrica aplicada pode ser desfavorável ao processo de revestimento eletroforético, como podemos confirmar nas análises MEV e Raman. Conseqüentemente, essa condição reflete sobre a baixa melhora na condutividade elétrica do fio Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) em comparação com o fio Al 1350 padrão.

A Figura 26 compara a condutividade elétrica das amostras Al 1350 e Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8) e Al@Cu em função do tempo, aquecendo de 25 até 50 °C. A condutividade IACS do fio nanoestruturado Al@Cu/NTC-f (1.2) manteve-se estável na faixa de temperatura de 50 °C por aproximadamente 18,5 min. O fio padrão levou apenas 8,2 min para alcançar a mesma temperatura, além disso, continuou com uma tendência de redução até 27 min alcançando IACS de 50,67%. Comportamento similar ocorreu com a amostra Al@Cu, que levou 9,3 min para chegar a 50 °C mantendo redução da condutividade elétrica até 27 min.

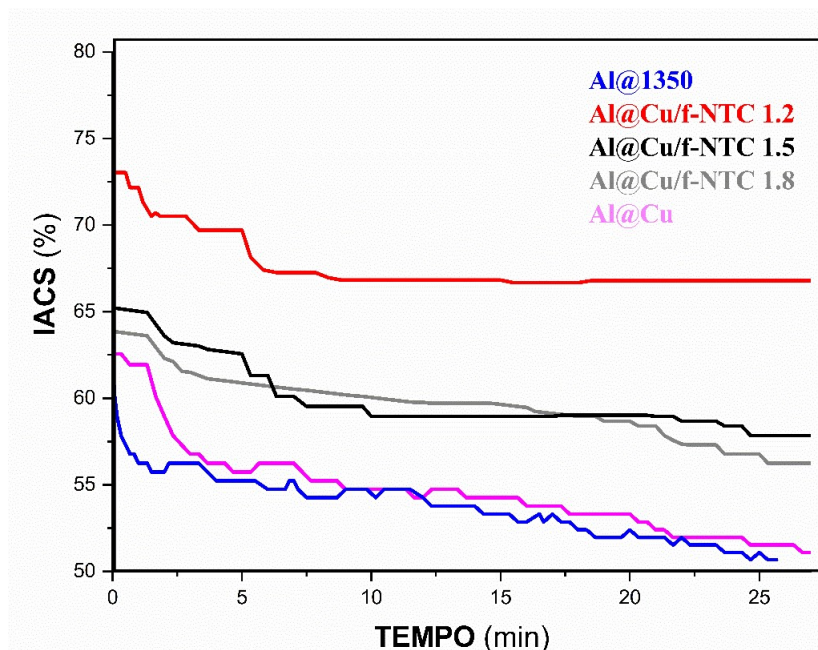


Figura 26- Comparação entre os valores IACS das amostras Al 1350 e Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5), Al@Cu/NTC-f (1.8) e Al@Cu medidos em função do tempo.

Os fios Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) alcançaram a temperatura de 50 °C em 17,2 e 18,1 min, respectivamente e, ainda tiveram uma pequena redução até 27 minutos, como mostra a Figura 26. A redução IACS das amostras nanoestruturadas, porém, mantiveram-se em aproximadamente de 8,5% para Al@Cu/NTC-f (1.2) e 10% para Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8), enquanto as amostras Al 1350 e Al@Cu reduziram por volta de 18%, conforme Tabela 21. Estes fatores comprovam as melhorias nas propriedades elétricas e térmicas dos condutores nanoestruturados, indicando maior ampacidade, aumento do coeficiente de condutividade térmica e menores expansões térmicas em comparação à amostra padrão do fio da liga de Al 1350.

Tabela 21- Resultados dos tempos para alcançar 50 °C, IACS (%) e seus percentuais de redução em 27 min.

Amostras	IACS (%) a 27 min	Tempo (min) a 50 °C	Redução IACS (%) em 27 minutos
Al 1350	50,67	8,2	18,12%
Al@Cu/NTC-f (1.2)	66,82	8,5	8,45%
Al@Cu/NTC-f (1.5)	57,84	17,2	10,58%
Al@Cu/NTC-f (1.8)	56,77	18,1	10,03%
Al@Cu	51,52	9,3	17,57%

Ujah *et al.* (2022a) afirmam que o excesso da temperatura do condutor provoca uma ou mais ocorrências de danos por fluência, fadiga ou envelhecimento. Portanto, um dos desafios nesta área pode ser enfrentado por meio de desenvolvimento de materiais condutores com propriedades avançadas capazes de suportar temperaturas de chama, calor excessivo gerados por raios. No período de verão ou estação seca, a extensão por expansão de materiais não será muito crítica a ponto de iniciar danos a linha de transmissão.

A necessidade por demanda cada vez maiores de energia elétrica impulsiona as pesquisas para desenvolver condutores cada vez mais eficientes. Estima-se, a partir dos resultados de resistividade, condutividade elétrica da amostra Al@Cu/NTC-f (1.2), e considerando a distância de 300 Km, tensão de 500 KV, que os cabos nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1.2) poderão apresentar, no mínimo, um aumento de 11% da potência transmitida, com redução de aproximadamente 3% da energia dissipada por efeito joule. Além disso, a secção transversal do cabo poderá ser reduzida em aproximadamente 6%, diminuindo assim os custos de fabricação, sem a redução das propriedades elétricas e da estabilidade térmica dos condutores sob correntes elétricas elevadas.

4.8 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS FIOS CONVENCIONAIS E NANOESTRUTURADOS

A Figura 27 apresenta as curvas Tensão-Deformação similares para as amostras Al@Cu/NTC-f (1.2), Al 1350 e Al@Cu. Os valores da Tabela 22 foram calculados a partir das médias das amostras. O Limite de escoamento das amostras foram definidos traçando uma reta perpendicular à reta de inclinação na região elástica e, a partir deste ponto, encontra-se os valores de tensão de escoamento de aproximadamente 75 MPa.

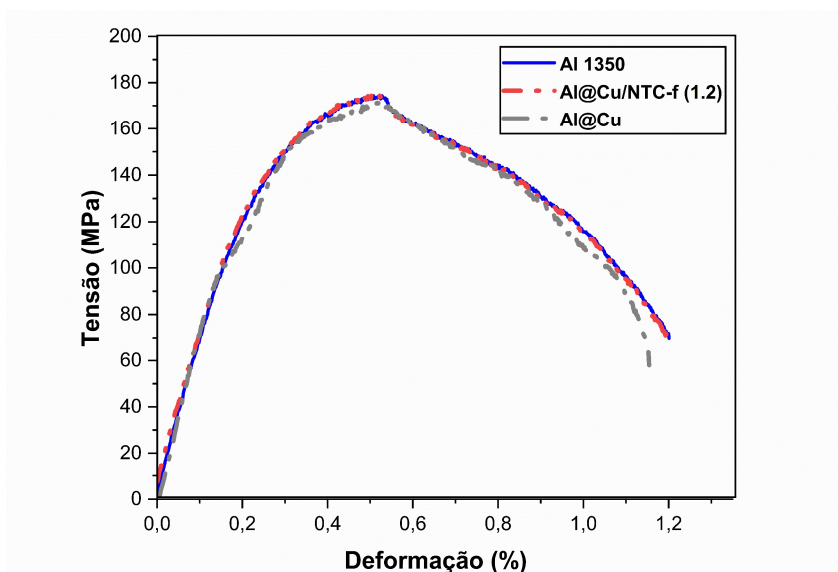


Figura 27 – Curva tensão–deformação a partir de ensaio de tração das amostras Al 1350, Al@Cu/NTC-f (1.2) e Al@Cu.

A Tabela 22, também mostra os valores referentes as propriedades mecânicas das amostras Al 1350, Al@Cu/NTC-f (1.2) e Al@Cu, juntamente com seus desvios. O módulo de elasticidade apresentou aproximadamente 73GPa, o limite de escoamento ~75 MPa, limite de resistência ~173Mpa, alongamento percentual ~1,20% e tenacidade de ~150 J. Os resultados se aproximaram dos valores tabelados para a liga de Al padrão.

Tabela 22- Propriedades mecânicas das amostras Al 1350, Al@Cu/NTC-f (1.2) e Al@Cu após ensaio de tração.

Amostra	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade (J)
Al 1350	72,81 ± 0,75	76,14 ± 3,5	173,03 ± 1,2	1,20 ± 0,09	152,84± 2,2
Al@Cu/NTC-f (1.2)	73,84 ± 1,2	75,36 ± 3,1	173,21 ± 1,3	1,21 ± 0,03	151,72± 1,5
Al@Cu	73,54 ± 0,96	74,14 ± 3,05	172,2 ± 1,7	1,20 ± 0,04	148,33± 3,5

A análise da Variância (ANOVA) foi utilizada para o tratamento estatístico dos resultados dos limites de resistência à tração, utilizando ANOVA. Conforme mostra a Tabela 23, pode-se identificar que o valor de F-cal é maior que Fc, para o nível de significância de 5%, além disso, o P-valor é maior que 0,05. Pode-se afirmar com 95% de confiança que não há diferença significativa entre os grupos, logo a hipótese nula (H0) não pode ser rejeitada e pode-se afirmar que a média de todas as amostras são iguais.

Tabela 23- Resultados da Análise da Variância (ANOVA) via *software Past*. Dados do limite de resistência.

Fonte de variação	SQT	Grau de liberdade	Média ao quadrado	F-cal	Fc	P- Valor
ANOVA						
Entre grupos	126,64	2	63,32	4,29	4,53	0,07
Dentro dos grupos	88,59	6	14,76	-	-	
Total	215,23	8	-	-	-	

Isso demonstra que, não ocorreu o processo de recozimento com perda de resistência mecânica, pois o processo não utilizou altas temperaturas, mantendo os padrões de resistência à tração apropriados à utilização nas linhas de transmissão, além de manter o ângulo de inclinação na fase elástica sem grandes variações, o que indica manutenção do módulo de elasticidade (~70 GPa). Segundo Zainuddin *et al.* (2020), o aumento da temperatura do condutor afeta as propriedades mecânicas e deteriora a durabilidade, além de causar ruptura, envelhecimento acelerado dos componentes durante a operação.

5- CONCLUSÃO

Novos condutores nanoestruturados desenvolvidos a partir do revestimento de fios comerciais Al 1350 por cobre/nanotubos de carbono funcionalizados (Cu/NTC-f) e dopados com iodo, utilizando o processo de deposição eletroforética em solução de sulfato de Cu, sob correntes elétricas de 1,2 A, 1,5 A e 1,8 A, foram investigados via MEV, espectroscopia Raman, DRX e medições de condutividade elétrica padrão e sob aquecimento, apresentando resultados significativos para a amostra Al@Cu/NTC-f(1.2). Adicionalmente, foi conduzido o ensaio de tração para avaliar as propriedades mecânicas. Para efeito de comparação foi produzido o condutor Al@NTC-f (1.2) e o Al@Cu.

A amostra Al@Cu/NTC-f(1.2) apresentou os melhores resultados, cujo revestimento mostra menor rugosidade, tendo estruturas piramidais e aglomerados de Cu, bem como NTCs eletrodepositados homogeneamente sobre o substrato de Al, o que refletiu no aumento percentual de 18% em relação ao condutor Al 1350. Os condutores nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8) apresentaram aumento percentual de 4,3% e 2,5% respectivamente, em comparação com a amostra padrão Al 1350. Os resultados foram tratados estatisticamente utilizando o software Past, chegando à conclusão que os dados apresentam variações significantes para as amostras nanoestruturadas.

A análise DRX, utilizando o método em pó mostrou que os filmes de Cu/NTC-f foram cultivados principalmente nas direções Cu (220), Cu (200), favorecendo a formação de filmes finos com boa cristalinidade. Ao utilizar a metodologia com feixes diretamente na superfície dos fios, os resultados apresentaram-se mais claros com relação a interação CuI para todas as amostras nanoestruturadas, além do alto percentual de cristalinidade de 92%, 88%, 90% e de Cu metálico 82,20%, 81,70% e 77,70% nas amostras Al@Cu/NTC-f (1.2), Al@Cu/NTC-f (1.5) e Al@Cu/NTC-f (1.8), respectivamente. Evidenciando a importância da dopagem dos NTCs e do controle dos parâmetros do processo para alcançar morfologias favoráveis.

A adição de iodo na solução eletroforética causou um efeito de dopagem nas camadas dos NTC-f, confirmado por espectroscopia Raman com efeitos *redshifts* nas sub-bandas de G_{int} e G_{ext} . Em temperatura ambiente, este efeito de dopagem aliado à contribuição das excelentes propriedades dos NTCs, resultou no aumento de aproximadamente 18% na condutividade elétrica do fio nanoestruturado Al@Cu/NTC-f (1.2) em comparação ao fio padrão Al 1350. Isso ocorreu devido ao favorecimento da transferência de carga e da

formação de novos canais de condução, além da contribuição do Cu metálico na superfície do fio.

No que tange o comportamento térmico, os condutores foram aquecidos até 50 °C por 27 min. O fio Al@Cu/NTC-f (1.2) manteve-se na temperatura de 50 °C por 18,5 min, com 8,4% de redução do IACS. O fio padrão Al 1350 levou 8,2 min para chegar em 50 °C, com tendência de declínio até 27 min, reduzindo 18,12% do IACS inicial. Deste modo, pode-se considerar que o fio nanoestruturado apresenta maior estabilidade térmica, com menor expansão térmica e maior capacidade de transmissão elétrica com menores perdas por efeito joule, quando comparado ao Al 1350. A condutividade do fio Al@Cu/NTC-f (1.2) aquecido manteve-se 18% e 21 % maior do que o valor registrado para o fio convencional Al 1350 à temperatura ambiente e sob aquecimento, respectivamente. Logo, podemos considerar que são fios condutores aplicáveis para operar com eficiência, mesmo em ambientes climáticos extremamente quentes, mantendo valores de condutividade elétrica superiores as ligas de Al disponíveis comercialmente. Estes novos condutores poderão reduzir as perdas por efeitos joule em 3% e aumentar a potência transmitida em 11%.

A pesquisa apresentou os resultados preliminares, indicando que o revestimento nanoestruturado de fios condutores de Al baseados em nanocompósitos Cu/NTC-f depositados com iodo e depositados por eletroforese, em especial usando os parâmetros da amostra Al@Cu/NTC-f (1.2), é promissor para aplicações em linhas de transmissão de energia, com melhorias nas propriedades elétricas dos fios condutores, além de estabilidade térmica sob aquecimento que influencia na expansão térmica e na temperatura de operação dos condutores, podendo também ser aplicados em conectores elétricos e componentes eletrônicos.

6 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os condutores em situações de dissipação térmica pelo aumento da intensidade de corrente elétrica;
- Avaliar os condutores em condições de corrosão;
- Desenvolver cabos nanoestruturados em escala piloto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACL Cables PLC. Disponível em:

<[https://acl.lk/front_img/1502964374ACL_bare_conductor_2015\(2\).pdf](https://acl.lk/front_img/1502964374ACL_bare_conductor_2015(2).pdf)> Acesso em: 01 jan. 2022.

AGARWAL A.; BAKSHI S.R.; LAHIRI, D. (2011). **Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites**, 1rd ed., Boca Raton, USA, CRC Press.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Relatório–Perdas de Energia na Distribuição–1/2021; Agência Nacional de Energia Elétrica: Brasília, Brazil, 2021. Disponível em:

<https://www.aneel.gov.br/documents/654800/18766993/Relat%C3%B3rio+Perdas+de+Energia_+Edi%C3%A7%C3%A3o+1-2021.pdf/143904c4-3e1d-a4d6-c6f0-94af77bac02a> Acesso em: 10 fev. 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B233-97 (2021):** Standard Specification for Aluminum 1350 Drawing Stock for Electrical Purposes. American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, USA, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5118:** Fios de alumínio 1350 nus, de seção circular, para fins elétricos. Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brazil, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6814:** Fios e cabos elétricos — Ensaio de resistência elétrica. Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brazil, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6815:** Fios e cabos elétricos — Ensaio de determinação da resistividade em componentes metálicos. Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brazil, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7270:** cabos de alumínio com alma de aço para linhas aéreas: especificação. Rio de Janeiro, 1978.21p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5118:** fios de alumínio nus de seção circular para fins elétricos: especificação. Rio de Janeiro, 1985. 7p.

ALUMINUM ASSOCIATION. Aluminium Electrical Conductor handbook. Third edition Washington, D.C., 1989.

ASM INTERNATIONAL, Aluminum and Aluminum alloys. v. 4. American Society for Metals – ASM Handbook, 1998

ABDALLA, S., AL-MARZOUKI, F., AL-GHAMDI A., *et al.*, 2015, “Different Technical Applications of Carbon Nanotubes”. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, pp.358.

ABU-DALO, M. A., MAYSA A. A., MOHANNAD T. A., *et al.*, 2022, “Preparation and Characterization of Polymer Membranes Impregnated with Carbon Nanotubes for Olive Mill Wastewater”. **Polymers**. v. 14, n. 3, pp. 457.

AKBARI, R.; MOHAMMADIZADEH, M.R.; ANTONINI, C.; *et al.*, 2022, “Controlling Morphology and Wettability of Intrinsically Superhydrophobic Copper-Based Surfaces by Electrodeposition”. **Coatings**, v.12, n.9, pp. 1260.

ARAI, S., 2021, “Fabrication of Metal/Carbon Nanotube Composites by Electrochemical Deposition”, **Electrochem**, v 2, n. 4, pp. 563-589.

ARAÚJO, P.T.; BARBOSA NETO, N.M.; SOUSA, M.E.S.; *et al.*, 2017, “Multiwall carbon nanotubes filled with Al₄C₃: Spectroscopic signatures for electron-phonon coupling due to doping process”. **Carbon**, v. 124, pp. 348-356.

ARYASOMAYAJULA, L.; WOLTER, K.-J., 2013. “Carbon Nanotube Composites for Electronic Packaging Applications”, **Journal of Nanotechnology**, v.13, pp. 456.

ATA, M.S.; SUN, Y., LI, X.; *et al.*, 2012, “Electrophoretic deposition of graphene, carbon nanotubes and composites using aluminum as charging and film forming agent”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 398, pp. 9-16.

BAHRU, R.; MOHAMED, A.R.; MUAZ, A.Z.M.F., 2018, “Effect of different suspension concentrations of carbon nanotubes in dimethylformamide for electrophoretic deposition”. **Materials Research Express**, v. 5, n. 8, pp. 086407.

BALASUBRAMANIAN, A.; SRIKUMAR, D.S.; RAJA, G.; *et al.*, 2009, “Effect of pulse parameter on pulsed electrodeposition of copper on stainless steel”, **Surface Engineering**, v. 25, issue 5, pp. 389-392.

BANTHIA, S.; SENGUPTA, S.; MALLIK, M.; *et al.*, 2017, “Substrate effect on electrodeposited copper morphology and crystal shapes”. **Surface Engineering**, v. 34, issue 6, pp. 485-492.

BAZBOUZ, M.B.; AZIZ A.; COPIC D.; *et al.*, 2021, “Fabrication of High Specific Electrical Conductivity and High Ampacity Carbon Nanotube/Copper Composite Wires”, **Advanced Electronic Materials**, v. 7, issue 4, pp. 2001213.

BEHABTU, N.; YOUNG, C.C.; TSENTALOVICH, D.E.; *et al* 2013, “Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity”, **Science**, v. 339, n. 6166, pp. 182-186.

BESRA, L., LIU, M., 2021, “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition”, **Progress in Materials Science**, v. 52, issue 1, pp. 1-61.

BRITO, P.R.O.; LOAYZA, C.R.L.; SOUSA, M.E.S.; *et al.*, 2021, “Cast Aluminum Surface Reinforced with Carbon Nanotube via Solubilization Treatment”. **Metals and Materials International**, v. 27, pp. 1-9.

BUONOCORE, F.; TRANI, F.; NINNO, D.; *et al.*, 2008, “Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes”. **Nanotechnology**, v. 19, n. 2, pp. 025711.

BUCOSSI, A.R., CAMPBELL, Q., ROSSI, J.E., *et al.*, 2018, “Effects of Solution Properties on Iodine Monobromide Doping for Enhanced Bulk Carbon Nanotube Electrical Conductivity”, **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 5, pp. 2088-2094.

BURKS, B., 2009, **Short-Term Failure Analysis of Aluminum Conducting Composite Core Transmission Lines**. University of Denver, Faculty of Engineering and Computer Science.

CASTRO R.H.R., HIDALGO P., *et al.*, 2011, “Enhanced electrical conduction in aluminum wires coated with carbon nanotubes”, **Materials Letters**. v. 65, issue 2, pp. 271-274.

CORNI, I., RYAN, M.P., *et al.*, 2008, “Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, issue 7, pp.1353-1367.

CHANDRAKISHORE, S., PANDURANGAN, A., *et al.*, 2012 “Electrophoretic deposition of cobalt catalyst layer over stainless steel for the high yield synthesis of carbon nanotubes”, **Applied Surface Science**, v. 258, Issue 20, pp. 7936-7942.

CHEN, S., FU S., LIANG D., *et al.*, 2020, “Preparation and properties of 3D interconnected CNTs/Cu composites”, **Nanotechnology Reviews**, v. 9, n. 1, pp.146-154.

CHU, K., GUO, H., JIA, C., *et al.*, 2010, “Thermal properties of carbon nanotube-copper composites for thermal”, **nanoscale research Letters**, v. 5, pp. 868.

CHO, J., BOCCACCINI, A.R., *et al.*, 2009, “Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes”, **Journal of Materials Science**, v. 44, pp. 1934-1951.

DANESHVAR, F., TAGLIFERRI, S., CHEN, H., *et al.*, 2020, “Ultralong electrospun copper-carbon nanotube composite fibers for transparent conductive electrodes with high operational stability”, **ACS Applied Electronic Materials**, v. 2, issue 9, pp. 2692-2698.

DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., *et al.*, 2005, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes”, **Physics Reports**, v. 409, issue 2, pp. 47-99.

ELKADY, H., HASSAN, A., *et al.*, 2018, “Assessment of High Thermal Effects on Carbon Nanotube (Cnt)- Reinforced Concrete”, **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 26 jul.

EKLUND, P.C., ARAKAWA, E.T., ZARESTKY, J.L., *et al.*, 1985, “Charge-transfer-induced changes in the electronic and lattice vibrational properties of acceptor-type GICs. Synth”, **Metals**, 12, 97–102. 1985.

FONSECA, J., 2012, “**Produção e Caracterização de Compósitos de Alumínio Reforçados com Nanotubos de Carbono**”, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

FOGGI, J. H., 2020, Thesis: Degradation Mechanisms of AA 1350 Aluminium Alloy Conductor Strands in Air and Chloride Solution. Faculty of Natural Sciences Department of Materials Science and Engineering.

GRUJICIC, D., PESIC, B., 2002, "Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms". **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 18, p. 2901–2912.

HAKAMADA, M., MORIGUCHI, A., MATSUMURA, S., *et al.*, 2013, "Synthesis of carbon nanotube/Ni nanocomposite film by electrophoresis and electroless deposition without Pd pretreatment", **Thin Solid Films**, v. 531, pp. 99-102.

HAN, Y.J.; ZHANG, X.; LEACH, G.W., 2014, "Shape control of electrodeposited copper films and nanostructures through additive effects", **Langmuir**, v. 30, issue 12, pp. 3589-98.

HATHOUT, I., CALLERY, K., TRAC, J., *et al.*, 2018, "Impact of Thermal Stresses on the End of Life of Overhead Transmission Conductors," **2018 IEEE Power & Energy Society General Meeting (PESGM)**, Portland, OR, USA, pp. 1-5.

HE, X., XU, X., BO, G., *et al.*, 2020, "Studies on the effects of different multiwalled carbon nanotube functionalization techniques on the properties of bio-based hybrid non-isocyanate polyurethane", **RSC Advances**, v.10, issue 4, pp. 2180-2190.

HONG B. O., JIANG., C. H., *et al.*, 2008, "Effects of Ultrasound on Morphology of Copper Electrodeposited on Titanium in Aqueous and Organic Solutions", **MATERIALS TRANSACTIONS**, V. 49 Issue 2, P. 275-277.

JANAS, D., LISZKAB, B., 2018, "Copper matrix nanocomposites based on carbon nanotubes or graphene", **Materials Chemistry Frontiers**, v. 2, issue 1 pp. 22-35.

JAVIDJAM, A., HEKMATSHOAR, M.H., HEDAYATIFAR, L., *et al.*, 2018, "Effect of surface roughness on electrical conductivity and hardness of silver plated copper". **Materials Research Express**, v. 6, n. 3, pp. 036407.

JORIO, A., 2012. "Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology", **International Scholarly Research Notices**.

KOPPAD, P.G., ANIRUDDHARAMAC H.R., RAMESH, C.S., *et al.*, 2013, "On thermal and electrical properties of multiwalled carbon nanotubes/copper matrix nanocomposites", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 580, pp. 527-532.

KUMANEK, B., PRZYPIS, L., WRÓBEL, P.S., *et al.*, 2019, "Convenient but powerful method to dope single-walled carbon nanotube films with iodonium salts", **Applied Nanoscience**, v. 10, pp. 529-539.

KAUFMAN, J.G., ROOY, E.L., *et al.*, 2004, Aluminum alloy casting: Properties, processes, and Applications, **ASM International – Metals Park**.

KAUSAR, A., 2018, "Advances in Polymer/Graphene Nanocomposite for Biosensor Application", **Nano World Journal**. V. 04, n.02.

KREISLOVA, K., JAGLOVA, M., TUREK, L., *et al.*, 2013, "Evaluation of corrosion of long-term exposed aluminium conductor", **Hodnocení korozního napadení hliníkových vodičů po dlouhodobé expozici** . v. 57, n. 1, 1 mar. pp. 25-34.

LABIDI, N.S., DJEBAILI, A., 2008, “Studies of The Mechanism of Polyvinyl Alcohol Adsorption on The Calcite/Water Interface in The Presence of Sodium Oleate”, **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 7, issue 2, pp. 147-161.

LEPAK-KUC, S., BONCEL, S., SZYBOWICZ, M., *et al.*, 2018, “The operational window of carbon nanotube electrical wires treated with strong acids and oxidants”, **Scientific Reports**, v. 8, pp. 14332.

LIENIG, J., 2013, “Electromigration and its impact on physical design in future technologies”. In **Proceedings of the 2013 ACM International symposium on Physical Design (ISPD '13)**, pp. 33-40, Stateline, Nevada, USA, pp. 24-27.

LI, K., MCGUIRE, M.A., LUPINI, A.R., *et al.*, 2020, “Copper–Carbon Nanotube Composites Enabled by Electrospinning for Advanced Conductors”, **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, issue 7, pp. 6863-6875.

LI, Y., SUN, J.Z., BIAN, C., *et al.*, 2015, “Copper nano-clusters prepared by one-step electrodeposition and its application on nitrate sensing”, **AIP Advances**, v. 5, issue 4, pp. 041312.

LI, J., WU, P., DU, D., *et al.*, 2022, “ Calculation and analysis of ampacity and stress of overhead transmission line”, **API Advances**. v. 12, n. 10, pp. 105209–105209.

LI, Y., FAHRENTHOLD, E., 2018, “Ab Initio Study of Iodine-Doped Carbon Nanotube Conductors”, **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 140, issue 2, 021008.

LIU, A., SHI, Z., REDD, R.G., *et al.*, 2020, “Mechanism study of Cu-Zn alloys electrodeposition in deep eutectic solvents”, **Ionics**, v. 26, pp. 3161-3172.

LIU, L.H., LYU, J., ZHAO, T.K., *et al.*, 2017, “Roles of Preparation Conditions in the morphological evolution of electrodeposited Copper”, **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**12(4):1021-1030.

LOAYZA, C.R.L., BORGES, D.J.A., CARDOSO, D.C.S., *et al.*, 2019, “A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored electrode”, **Diamond and Related materials**, v. 92, pp. 138-145.

LOUARN, G., TRZNADEL, M., BUISSON, J.P *et al.*, 1996, “Raman Spectroscopic Studies of Regioregular Poly (3-alkylthiophenes)”, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, issue 30, pp. 12532-12539.

MANSOOR, M., SHAHID, M., 2016, “Carbon nanotube-reinforced aluminum composite produced by induction melting”, **Journal of Applied Research and Technology**, v. 14, n. 4, pp. 215-224.

MARCELINO, J.E.M., SANTIAGO, E.V., TÉLLEZ, G.L., *et al.*, 2014, “Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes and its Effects on Electrical Conductivity”, **Journal of Nano Research**, v. 28, pp. 51-61.

- MERCADO, G. V. G., González, C. J., Oliva, M. I., *et al.*, 2015, “Morphology of copper deposits obtained by metallic electrodeposition”, **Procedia Materials Science**, v. 8, pp.635 – 640.
- MGHEER, T.A., ABDULRAZZAK, F.H., 2016, “Oxidation of multi-walled carbon nanotubes in acidic and basic Piranha mixture”. **Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, pp. 155-158.
- MLADENović, I. O., LAMOVEĆ, J. S., RADOVIĆ, D. G. V., *et al.*, 2022, “Influence of intensity of ultrasound on morphology and hardness of copper coatings obtained by electrodeposition”, **J. Electrochem. Sci. Eng.** V. 12(n. 4) pp. 603-615.
- MLADENović, I.O., LAMOVEĆ, J.S., RADOVIĆ, D.G., *et al.*, 2020, “Morphology, Structure and Mechanical Properties of Copper Coatings Electrodeposited by Pulsating Current (PC) Regime on Si 111)”, **Metals**, v. 10, issue 4, pp.488.
- MIŁOWSKA, K.Z., GHORBANI-ASL, M., BURDA, M., *et al.*, 2017, “Breaking the electrical barrier between copper and carbon nanotubes”, **Nanoscale**, v. 9, issue 24, pp. 8458-8469.
- MOHAMED, A.R., BAHRU, R., YEOH, W.-M., *et al.*, 2016, “Dimethyl formamide as Dispersing Agent for Electrophoretically Deposited of Multi-Walled Carbon Nanotubes”, **International Journal of Petrochemical Science & Engineering**, v. 1, issue 1, pp. 13-16.
- NIKOLIĆ, N.D., BRANKOVIĆ, G., MAKSIMOVIĆ, V., 2012, “Morphology and internal structure of copper deposits electrodeposited by the pulsating current regime in the hydrogen co-deposition range”, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, pp. 321-328.
- PAPAGEORGIOU, D.G., LI, Z.; LIU, M., KINLOCH, I.A., *et al.*, 2020, “Mechanisms of mechanical reinforcement by graphene and carbon nanotubes in polymer nanocomposites”, **Nanoscale**, v. 12, issue 4, pp. 2228-2267.
- PARK, M., LEE D.-M., PARK, M., *et al.*, 2021, “Performance enhancement of graphene assisted CNT/Cu composites for lightweight electrical cables”, **Carbon**, v. 179, pp. 53-59.
- PÉRES-GARRIDO, A., URBINA, A., 2002, “Carbon Metal–semiconductor heterojunctions in T-shaped carbon nanotubes”. **Carbon**, v. 40, issue 8, pp. 1227-1230.
- PIMENTA, M.A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S., *et al.*, 2007, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, issue 11, pp. 1276-1290.
- QIU, L., WANG, X., TANG, D., *et al.*, 2016, “Functionalization and densification of inter-bundle interfaces for improvement in electrical and thermal transport of carbon nanotube fibers”, **Carbon**, v. 105, pp. 248-259.

QUEIROZ, L.M.O., 2010, **Estimação e análise das perdas técnicas na distribuição de energia elétrica**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brazil.

RASHAD, M., PAN, F., TANG, A., *et al.*, 2014, “Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method”, **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, issue 2, pp. 101-108.

RASHMI; SHIVASHANKAR, G.S.; POORNIMA., 2017, “Overview of diferente overhead transmission line conductors”, **Materials: Proceedings**, V.4, n.10, pp.11318-11324.

RADHAMANI, A.V., LAU, H C., RAMAKRISHNA, S., *et al.*, 2018, “CNT-reinforced metal and steel nanocomposites: A comprehensive assessment of progress and future directions”. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, V. 114, pp. 170-187.

REHMAN, M.A.U., CHEN, Q., BRAEM, A., *et al.*, 2020, “Electrophoretic deposition of carbon nanotubes: recent progress and remaining challenges”, **International Materials Reviews**, v. 66, issue 8, pp. 533-562.

REIS, M.A.L., RODRIGUES, E.M.S., NERO, J. D., *et al.*, 2015, “One-Step Synthesis and Characterization of a Nanocomposite Based on Carbon Nanotubes/Aluminum and Its Reinforcement Effect on the Metal Matrix”, **Journal of Materials Science and Engineering B**, v. 5, issue 7-8, pp.311-319.

REIS, M.A.L., BARBOSA NETO, N.M., SOUSA, M.E.S., *et al.*, 2018, “Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling”, **AIP Advances**, v. 8, issue 1, pp. 015323.

RODRIGUES, C.E.M., TOSTES, M.E.L.. BEZERRA, U.H., *et al.*, 2021, “Technical Loss Calculation in Distribution Grids Using Equivalent Minimum Order Networks and an Iterative Power Factor Correction Procedure”, **Energies**, v. 14, issue 3, pp. 646.

RODRIGUES, F.A.S., PARAGUASSU, W., SIMÕES, S., *et al.*, 2017, “Electrical and tensile properties of carbon nanotubes-reinforced aluminum alloy 6101 wire”, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 7, pp. 4837-4841.

RODRÍGUEZ-SALINAS, J., HERNÁNDEZ, M.B., CRUZ, L.G., *et al.*, 2020, “Enhancing Electrical and Thermal Properties of Al6061 Parts by Electrophoresis Deposition of Multi-Walled Carbon Nanotubes”, **Coatings**, v. 10, issue 7, pp. 656.

SHAHARIL, N.S., 2017, “Development and Characterization of the PMMA/Clay Nanocomposite”, **International Journal of Applied Engineering**, v. 12, n. 24, pp. 14702-14709.

SHARMA, S., PATYAL, V., SUDHAKARA, P., *et al.*, 2021 “Mechanical, morphological, and fracture deformation behavior of MWCNTs-reinforced (Al–Cu–Mg–

T351) alloy cast nanocomposites fabricated by optimized mechanical milling and powder metallurgy techniques”, **Nanotechnology Reviews**, v. 11, issue 11, pp. 65-85.

SILVESTRE, N., 20123, “State-of-the-art Review on Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Composites”, **International Journal of Composite Materials**, v. 3, n. 6A, pp. 28-44.

SINGH, R.P., SINGH, K.R.B., SINGH, P., 2021, “Introduction to Composite Materials: Nanocomposites and their Potential Applications”. In: Sachdeva, A., Singh, P.K., Rhee, H.W. (eds.), **Composite Materials**, 1st ed., chapter 1, Boca Raton, USA, CRC Press.

SONG, H., ISHII, Y., AL-ZUBAIDI, A., *et al.*, 2013, “Temperature-dependent water solubility of iodine-doped single-walled carbon nanotubes prepared using an electrochemical method”, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, issue 16, pp. 5767-5770.

SONG, Y.-J., HAN, S.-B., LEE, H.-H., *et al.*, 2010, “Size-Controlled CHAN Nanocubes by Pulse Electrodeposition”, **Journal of the Korean Electrochemical Society**, v. 13, pp. 40-44.

SUÁREZ, S., REINERT, L., MÜCKLICH, F., 2016, “Carbon Nanotube (CNT)-Reinforced Metal Matrix Bulk Composites: Manufacturing and Evaluation”, In: Aliofkhazraei, M. (ed.), **Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites**, chapter 6, London, England, IntechOpen.

SUBRAMANIAM, C., YAMADA, T., KOBASHI, K., *et al.*, 2013, “One Hundred Fold Increase in Current Carrying Capacity in a Carbon Nanotube-Copper Composite”, **Nature Communications**, v. 4, pp. 2202. 2013.

SUNDARAM, R., YAMADA, T., HATA, K., *et al.*, 2017, “Electrical performance of lightweight CNT-Cu composite wires impacted by surface and internal Cu spatial distribution”, **Scientific Reports**, v. 7, pp. 9267.

SUNDARAM, R. M., SEKIGUCHI, A., SEKIYA M., *et al.*, 2018, “Copper/carbon nanotube composites: research trends and outlook”, v. 5, issue 11, pp. 180814.

SUN, Y., SUN, C. Y. , CHEN, Z. X., *et al.*, 2021, “Morphology control of Cu and Cu₂O through electrodeposition on conducting polymer electrodes”. v. 8, n. 6, pp. 1449–1454.

SU, Y., ZHITOMIRSKY, I., 2013, “Electrophoretic deposition of graphene, carbon nanotubes and composite films using methyl violet dye as a dispersing agent”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 436, pp. 97-103.

TEHRANI, M., 2021, “Advanced Electrical Conductors: An Overview and Prospects of Metal Nanocomposite and Nanocarbon Based Conductors”, **Physica Status Solidi A**, v. 218, 2000704.

TIMOSHEVSKII, V., KE, Y., GUO, H., *et al.*, 2008, “The influence of surface roughness on electrical conductance of thin Cu films: An ab initio study”, **Journal of Applied Physics**, v. 103, issue 11, pp. 113705.

TIJJANI., 2022, “Quartz, glass, and glass-ceramic matrix nanocomposites; containing carbon nanotubes: A Review”, **Bayero journal of pure and applied Sciences**. Volume 15 N., 1. pp. 1-10.

TONKIKH, A.A., TSEBRO, V.I., OBRAZTSOVA, E.A., *et al.*, 2015, ”Metallization of single-wall carbon nanotube thin films induced by gas phase iodination”, **Carbon**, v. 94, pp. 768-774.

UJAH, C. O., KALLON, D. V. V., AIGBODION, V. S., 2022a “Overview of Electricity Transmission Conductors: Challenges and Remedies”, **Materials**, v. 15, n. 22, pp. 8094.

UJAH, C. O., KALLON, D. V., AIKHUELE, D.O., *et al.*, 2022b, “Advanced Composite Materials: A Panacea for Improved Electricity Transmission”. **Applied Sciences**, v. 12, n. 16, pp. 8291.

VUONG, D.-T., HOANG, H.-M., TRAN N.-H., *et al.*, 2020, “Pulsed Electrodeposition for Copper Nanowires”, **Crystals**, v. 10, issue 3, pp. 218.

VIEIRA, E. R., 2020, dissertação. **Análise corporativa do efeito da fadiga por fretting nos fios de cabos condutores formados pelas ligas 1120 e AA6201**. Faculdade de tecnologia, departamento de engenharia mecânica. UNB.

WANG, Y., CAI, N., YANG H., *et al.*, 2022, “Application of Carbon Nanotubes from Waste Plastics As Filler to Epoxy Resin Composite”, **ACS Sustainable Chem. Eng.**, n. 6, v10, pp. 2204–2213.

WATABE, M., ITO, H., NAGANO K., *et al.*, 2017, “high corrosion resistance for overhead transmission lines”. Evaluation of corrosion of long-term exposed aluminium conductor. **SEI TECHNICAL REVIEW** · n. 84.

WEI, C., WU, G., YANG, S., *et al.*, 2016, “Electrochemical deposition of layered copper thin films based on the diffusion limited aggregation”, **Scientific Reports**, v. 6, pp. 34779.

WU, M.S., HUANG, C.Y., LIN, K.H., 2009, “Facile Electrophoretic Deposition of Ni-Decorated Carbon Nanotube Film for Electrochemical Capacitors”, **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 12, n. 7, pp. A129-A131.

WU, Z., HAN, Y., HUANG, R., *et al.*, 2014, “Semimetallic-to-metallic transition and mobility enhancement enabled by reversible iodine doping of graphene”, **Nanoscale**, v. 6, issue 24, pp. 13196-13202.

ZAINUDDIN, N. M., RAHMAN, M. S., KADIR, M. Z. A., *et al.*, 2020, “Review of Thermal Stress and Condition Monitoring Technologies for Overhead Transmission Lines: **Issues and Challenges**. V8, pp. 120053-120081.

ZHANG, S., NGUYEN, N., LEONHARDT, B., *et al.*, 2019, “Carbon-Nanotube-Based Electrical Conductors: Fabrication, Optimization, and Applications”, **Advanced Electronic Materials**, v. 5, pp. 1800811.

ZHAO, Y., WEI, J., VAJTAI, R., *et al.*, 2011, “Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals”, **Scientific Reports**, v. 1, p. 83.

ZHENG, Z., YANG, A., TAO, J., *et al.*, 2022, “Mechanical and Conductive Properties of Cu Matrix Composites Reinforced by Oriented Carbon Nanotubes with Different Coatings”, **Nanomaterials**, v. 12, issue 2, pp. 266.

ZHENG, W., LI, X., XU, Z., *et al.*, 2021, “Research on corrosion mechanism of overhead conductor”. **E3S Web of Conferences**. 233, pp. 010.

ZUBAIR, A., TRISTANT, D., NIE, C., *et al.*, 2017, “Charged iodide in chains behind the highly efficient iodine doping in carbon nanotubes”, **Physical Review Materials**, v. 1, pp. 064002.

YAO, R., SUN, K., LIU, F., *et al.*, 2017, “Efficient simulation of temperature Evolution of Overhead Transmission lines based on Analytical Solution and NWP. **IEEE Transactions on power delivery**. V. 33, n. 4, pp. 1576 – 1588.

Article

Electrical Properties of Iodine-Doped Cu/f-CNT Coated Aluminum Wires by Electrophoresis with Copper Sulfate Solution

Fabício Rodrigues ^{1,2,*} , Paula Pinheiro ¹ , Mário Sousa ¹ , Rômulo Angélica ³ , Simone Paz ³  and Marcos Reis ^{1,2,*} 

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém 66075-110, PA, Brazil; paulafabiolapp@gmail.com (P.P.); mariofisica@uol.com.br (M.S.)

² Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba 68440-000, PA, Brazil

³ Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém 66075-110, PA, Brazil; angelica@ufpa.br (R.A.); paz@ufpa.br (S.P.)

* Correspondence: fab@ufpa.br (F.R.); marcosallan@ufpa.br (M.R.)

Abstract: This work investigated the effects of iodine on copper/functionalized carbon nanotubes (Cu/f-CNT) that were used in the coating of 1350 Aluminum Alloy wires, using the process of electrophoretic exposure with a solution of copper sulfate and iodine, under an electrical current of 1.2 A and a voltage of 10 V. The Al/Cu/f-CNT was characterized by Scanning Electron Microscopy in Secondary Electron mode, X-ray Diffraction and Raman spectroscopy, in addition to electrical measurements, at room temperature and under heating, via kelvin bridge. The results showed an increase of approximately 18% in the electrical conductivity of the IACS compared to the standard aluminum conductor, due to the iodine doping of the outer walls of the f-CNT, causing an expansion between the layers, and reflecting the increase in the conduction channels. This method of electrodeposition of Cu/f-CNT on the surface of metallic wires shows promise for the production of nanostructured cables with high ampacity, lightness and high performance, for application in power transmission lines.

Keywords: electrophoresis coating; nanostructured conductor cables; multiwalled carbon nanotubes; functionalization; iodine-doping



Citation: Rodrigues, F.; Pinheiro, P.; Sousa, M.; Angélica, R.; Paz, S.; Reis, M. Electrical Properties of Iodine-Doped Cu/f-CNT Coated Aluminum Wires by Electrophoresis with Copper Sulfate Solution. *Metals* **2022**, *12*, 787. <https://doi.org/10.3390/met12050787>

Academic Editor: Michael R. Kobilichka

Received: 25 February 2022

Accepted: 1 April 2022

Published: 3 May 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

1. Introduction

The development of new materials based on copper/functionalized carbon nanotubes (Cu/f-CNT) has attracted the attention of researchers due to their excellent mechanical strength properties, and high electrical and thermal conductivity [1–3], with expectations of applications in interconnections [1,4], portable electronics [5], silicon chip development [3] and the development of new nanostructured electrical conductors [2,6]. CNT exhibit excellent electron emission properties, electrical conductivity from 10^7 to 10^9 A/cm², low density, and good mechanical performance with their Young's modulus and tensile strength being in the range of 1.0 TPa and 50 GPa, respectively [7,8], and thermal conductivities from

<https://doi.org/10.3390/met12050787>