



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



ALBERTO SOLARY DA SILVA

**ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS
DE COBRE/NANOTUBOS DE CARBONO EM LIGAS DE ALUMÍNIO 3003 E 1350**

ANANINDEUA

2025

ALBERTO SOLARY DA SILVA

**ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS
DE COBRE/NANOTUBOS DE CARBONO EM LIGAS DE ALUMÍNIO 3003 E 1350**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), do *Campus* Universitário de Ananindeua (CANAN), da Universidade Federal do Pará (UFPA), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis.
Coorientador (a): Prof. Dr. Mário Edson Santos de Sousa.

Área de concentração: Caracterização, desenvolvimento e aplicação de materiais.

Linha de pesquisa: Materiais nanoestruturados.

ANANINDEUA

2025

**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)**

D111e Da Silva, Alberto Solary.
ELETRODEPOSIÇÃO Pulsada e Caracterização de
Revestimentos de Cu/Nanotubos de Carbono em Ligas de
Alumínio 3003 E 1350 / Alberto Solary Da Silva, . — 2025.
147 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis
Coorientador(a): Prof. Dr. Mário Edson Santos de Sousa
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Campus Universitário de Ananindeua, Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais, Ananindeua, 2025.

1. Alumínio. 2. Cobre. 3. Condutividade Elétrica. 4.
Eletrodeposição pulsada. 5. Nanotubos de Carbono. I. Título.

CDD 620.11



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM



“ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE COBRE/NANOTUBOS DE CARBONO EM LIGAS DE ALUMÍNIO 3003 E 1350”

Alberto Solary da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
gov.br MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS
Data: 26/06/2025 15:17:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PRESIDENTE: _____

Prof Dr. Marcos Allan Leite dos Reis
Orientador – PPGCEM/UFPA

Documento assinado digitalmente
gov.br MARIO EDSON SANTOS DE SOUSA
Data: 10/07/2025 17:13:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MEMBROS: _____

Prof. Dr. Mario Edson Santos de Sousa
Coorientador – PPGCEM/UFPA

Documento assinado digitalmente
gov.br ALISSON CLAY RIOS DA SILVA
Data: 04/07/2025 10:26:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alisson Clay Rios
Examinador Interno – PPGCEM/UFPA

Documento assinado digitalmente
gov.br CARLOS EDUARDO CAVA
Data: 07/07/2025 13:48:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Examinador Externo – PPGCEM/UTFPR

Dedico esta dissertação à minha família, em especial aos meus pais, cuja distância física nunca diminuiu o carinho e o apoio incondicional que sempre me deram. À minha esposa e filhas, que são a minha força diária e o meu maior motivo de superação e dedicação. Sua presença e amor são o alicerce de tudo que conquisto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me conceder a força, a determinação e a fé necessárias para superar todos os obstáculos e desafios ao longo desta caminhada. Sem essa graça divina, nada teria sido possível.

Aos meus familiares e amigos, que estiveram ao meu lado em cada etapa, oferecendo apoio, encorajamento e uma palavra amiga nos momentos mais difíceis. Sua presença e amor foram fundamentais para que eu avançasse adiante com confiança.

Aos meus orientadores, Professores Dr. Marcos Alan Leite dos Reis e Mário Edson de Sousa, pela confiança depositada em mim, pela amizade sincera e pelos valiosos conselhos ao longo dessa jornada. Sou imensamente grato por disponibilizarem as ferramentas e o suporte indispensáveis ao desenvolvimento desta pesquisa, contribuindo de maneira primorosa para o sucesso deste trabalho.

Aos amigos da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará, Campus Guamá, pelo suporte nas experiências, caracterizações e análises realizadas. Vocês foram peças-chave para a conclusão deste projeto.

Aos colegas do Laboratório de Nanoestruturação 3D (LabNano3D) da Universidade Federal do Pará, cuja amizade e apoio estiveram presentes em todas as etapas deste estudo. O espírito de colaboração que compartilhamos tornou essa jornada mais leve e produtiva.

Aos amigos do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pará, Campus Ananindeua, pela parceria e incentivo que enriqueceram meu processo de aprendizado.

aos laboratórios e as instituições que possibilitaram a realização das caracterizações experimentais deste trabalho:

Agradeço ao Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFPA – campus Guamá.

Ao Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) da UFPA – campus Guamá.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA – campus Guamá.

Agradeço, também, à FINEP, ao Laboratório Multiusuário de Microscopia e Litografia Eletrônica (LMMiLiE) e à rede LABNANO-AMAZON/UFPA;

Agradeço ao CNPq pelo financiamento e pelo suporte oferecido ao longo desta pesquisa. O incentivo à ciência e à inovação proporcionada por essa instituição permitiu a realização deste trabalho. Sou grato por essa oportunidade, que foi essencial para o desenvolvimento do projeto e para o meu crescimento acadêmico.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, participaram do desenvolvimento deste trabalho. Cada contribuição, seja com uma palavra de incentivo ou com uma ajuda técnica, teve um impacto significativo na conclusão desta pesquisa.

RESUMO

A demanda por sistemas elétricos mais eficientes e sustentáveis tem impulsionado a pesquisa na busca por materiais inovadores que aprimorem as propriedades dos condutores elétricos. O alumínio (Al) e suas ligas são amplamente utilizados na transmissão e distribuição de energia elétrica devido à sua baixa densidade e boa condutividade elétrica. A busca por melhorias nas propriedades elétricas tem levado ao desenvolvimento de revestimentos que aumentem a condutividade sem comprometer a leveza do material. Este trabalho apresenta um estudo sobre a anodização de substratos de Al como preparação para revestimentos nanoestruturados aliado à eletrodeposição por corrente pulsada de nanocompósito baseado em cobre (Cu) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), com foco nas propriedades elétricas correlacionadas com a microestrutura. Experimentos foram realizados em chapas de Al liga 3003, em fios e em cabos de Al liga 1350. Parâmetros otimizados para a anodização foram obtidos utilizando concentração de 100% de H₂SO₄, corrente contínua de 3 A e 10 V aplicada durante 2 h. Na eletrodeposição por corrente pulsada aplicou-se concentração de NTCPM de 1 mg/mL, ciclo de trabalho (γ) de 80%, 2 A e 10 V durante 1 h. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) verificaram a formação de camada de óxido de alumínio (Al₂O₃) porosa e uniforme, fundamental para a aderência do revestimento, assim como evidenciou a homogênea e eficaz distribuição do revestimento do nanocompósito sobre a superfície anodizada. A caracterização por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) confirmou a presença dos elementos Cu e carbono (C) distribuídos na camada de revestimento. Através da espectroscopia Raman foram identificados modos vibracionais característicos dos NTCPM, as bandas D, G e G', analisando variações de intensidade e largura de banda resultantes das modificações estruturais promovidas pela eletrodeposição. A Difração de Raios X (DRX) identificou as fases cristalinas presentes no revestimento, além de evidenciar alterações estruturais provocadas pelo tratamento superficial, mostrando a integração do nanocompósito ao substrato metálico. Testes de condutividade elétrica foram realizados utilizando a técnica ponte de Kelvin, antes e depois do revestimento, demonstrando um aumento significativo na condutividade elétrica (σ), evidenciando a melhoria na eficiência do transporte de carga devido à sinergia entre o Cu e os NTCPM. Entre os resultados, se destaca a elevação de ~ 52,33% na condutividade elétrica superficial (σ_s) das chapas e um aumento de IACS de 67,76% para ~ 73,5% nos fios tratados. De modo semelhante, também se destaca a queda no valor médio de resistência do cabo revestido que mudou de $4,88 \times 10^{-4} \Omega$ para $1,934 \times 10^{-4} \Omega$ em

comparação ao cabo sem revestimento, diferença de $\sim 60,37\%$. Análises estatísticas foram realizadas corroborando os resultados e concluindo que foram estatisticamente significativos. Cálculos de dissipação Joule e ampacidade confirmaram o desempenho superior do material revestido e seu potencial de aplicação em sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica. Assim, esses resultados confirmam que o revestimento de Cu-NTCPM por eletrodeposição com corrente pulsada em superfícies anodizadas, uma abordagem encorajadora para a melhoria das propriedades elétricas de condutores de Al.

Palavras-chave: anodização; ampacidade; alumínio; cobre; condutividade elétrica; eletrodeposição pulsada; nanotubos de carbono.

ABSTRACT

The demand for more efficient and sustainable electrical systems has driven research toward innovative materials that enhance the properties of electrical conductors. Aluminum (Al) and its alloys are widely used in power transmission and distribution due to their low density and good electrical conductivity. The pursuit of improved electrical properties has led to the development of coatings that increase conductivity without compromising the lightweight nature of the material. This study presents an investigation into the anodization of Al substrates as a preparation step for nanostructured coatings, combined with pulsed current electrodeposition of a copper (Cu) and multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-based nanocomposite, focusing on the correlation between electrical properties and microstructure. Experiments were conducted on Al 3003 alloy sheets, and on wires and cables made from Al 1350 alloy. Optimized anodization parameters were established using 100% H₂SO₄, direct current of 3 A, and 10 V applied for 2 hours. For the pulsed current electrodeposition, a concentration of 1 mg/mL of MWCNTs, an 80% duty cycle, 2 A, and 10 V were applied for 1 hour. Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) micrographs confirmed the formation of a uniform and porous aluminum oxide (Al₂O₃) layer, essential for coating adhesion, and revealed the homogeneous and effective distribution of the nanocomposite over the anodized surface. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) verified the presence of Cu and carbon (C) elements distributed throughout the coating layer. Raman spectroscopy identified characteristic vibrational modes of MWCNTs: D, G, and G' bands, showing variations in intensity and bandwidth due to structural modifications induced by electrodeposition. X-ray Diffraction (XRD) analysis revealed the crystalline phases present in the coating and structural changes resulting from the surface treatment, confirming the integration of the nanocomposite into the metallic substrate. Electrical conductivity tests using the four-point Kelvin probe method, before and after coating, demonstrated a significant increase in electrical conductivity (σ), indicating improved charge transport efficiency due to the synergy between Cu and MWCNTs. Among the results, a $\sim 52.33\%$ increase in surface electrical conductivity (σ_s) of the Al sheets and an increase in IACS from 67.76% to $\sim 73.5\%$ in the coated wires stood out. Similarly, the average resistance of the coated cable decreased from $4.88 \times 10^{-4} \Omega$ to $1.934 \times 10^{-4} \Omega$, a reduction of $\sim 60.37\%$ compared to the uncoated cable. Statistical analyses supported these findings and confirmed their significance. Joule heat dissipation and ampacity calculations confirmed the superior performance of the coated material and its potential for application in power transmission and distribution systems.

Therefore, the Cu-MWCNT nanocomposite coating obtained via pulsed current electrodeposition on anodized surfaces represents a promising approach for improving the electrical properties of Al-based conductors.

Keywords: anodization; ampacity; aluminum; electric conductivity; carbon nanotubes; copper; pulsed electrodeposition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação molecular de um nanotubo armchair sob uma folha de grafeno	33
Figura 2 - Ilustração utilizada para entender os NTC.....	33
Figura 3 - Modelos de três estruturas NTC atômicamente perfeitas	34
Figura 4 - Representação molecular de um NTCPM	36
Figura 5 - Micrografia de NTCPM conforme mostrado pelas setas mostrando o efeito em um substrato de Al obtido através de um MEV	37
Figura 6 - Nanocompósito de Cu/NTC-f em substrato de Al. NTC-f encontrado em uma das faces prismáticas de Cu (seta branca).....	38
Figura 7 - (a) Óxido de alumínio anódico com sua respectiva densidade de corrente (j) x tempo (t) e OAA tipo barreira e tipo poroso (b) ilustração esquemática do movimento dos íons durante a formação da camada porosa.....	39
Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em corte transversal de amostras anodizadas por 30 minutos sob 60 volts, e imagens ampliadas destacando a interface em forma de U da camada de barreira entre Al e Al ₂ O ₃ poroso	40
Figura 9 - Esquema de localização das reações químicas nas interfaces óxido/metal (O-M) e óxido/eletrólito (O-E) para formação da alumina porosa.....	41
Figura 10 - Esquema do mecanismo de fusão dos poros durante o processo de formação. A região pontilhada do desenho corresponde ao eletrólito, a camada de barreira e parede dos poros está em branco, e o substrato de Al na sequência abaixo.	42
Figura 11 - Transiente de anodização galvanostática de amostra eletropolida imagens AFM (2,0 x 2,0 μ m) dos espécimes em diferentes tempos (indicado na imagem), e correspondentes esquemas de crescimento dos poros	43
Figura 12 – Célula eletrolítica de eletrodeposição onde íons de Cu carregados positivamente no eletrólito são atraídos pelo eletrodo de trabalho carregado negativamente.....	45
Figura 13 - Forma de onda da interrupção periódica de corrente (IPC).....	47
Figura 14 - Micrografia MEV do nanocompósito Cu-NTC em pó mostrando que partículas de Cu estão aderidas ao longo dos NTC	49
Figura 15 - Mapeamento elemental de superfícies revestidas de nanocompósitos Cu-NTC...	49
Figura 16 - Micrografia MEV e mapeamento EDS de um fio galvanizado revestido por Cu/NTC	50
Figura 17 - Padrões de DRX de amostras de NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1).....	51

Figura 18 - Condutividade elétrica da amostra sem revestimento, revestida de Cu puro e das amostras revestidas de nanocompósito Cu-NTC com concentrações de 0,5 g/L, 0,75 g/L e 1 g/L.....	51
Figura 19 - Comparação entre os valores de IACS (%) dos fios convencionais AA 6201A, AA 1120 e AA 1350 com fios nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1), Al@Cu/NTC-f (2) e A 6061@NTC-f.....	52
Figura 20 - Medição de massa da amostra em chapa de Al liga 3003 através de uma balança de alta precisão	54
Figura 21 – Fluxograma de preparação das amostras em chapa de Al liga 3003.....	54
Figura 22 - Esquema de ligação para o retificador automático microprocessado WG V pulsante de onda quadrada e a célula de anodização.....	55
Figura 23 - (a) e (b) Anodização da chapa de Al 3003 realizada na capela.....	56
Figura 24 - (a) Mistura da solução de CuSO ₄ 5H ₂ O com a ajuda da banheira ultrassônica, (b) Dispersão dos NTCPM e (c) Solução eletrolítica final para a eletrodeposição com a mistura das soluções obtidas em (a) e (b).....	57
Figura 25 - Esquema de ligação para o retificador automático microprocessado WG V pulsante de onda quadrada e a célula eletrolítica de eletrodeposição.....	58
Figura 26 – (a) e (b) Experimento de eletrodeposição de Cu-NTCPM por corrente pulsada realizado na capela.....	58
Figura 27 - Fluxograma com a sequência de experiências, grupos e parâmetros utilizados na anodização, eletrodeposição e caracterização das chapas de Al 3003 revestidas por Cu-NTCPM	59
Figura 28 - Gráfico mostrando a dinâmica do ciclo de trabalho (γ) da aplicação de corrente pulsada na eletrodeposição de Cu-NTCPM em placas de Al 3003 aonde o $t_{on} = 13,36$ ms e o $t_{off} = 3,34$ ms	60
Figura 29 - Fluxograma com as etapas de anodização, eletrodeposição e caracterizações realizadas nas chapas de Al 3003 (1), fios de Al 1350 (2) e no cabo condutor composto por fios de Al 1350 e alma de aço zincado (3).....	61
Figura 30 - Anodização do fio de Al 1350.....	62
Figura 31 - (a) Dispersão do NTCPM e (b) eletrodeposição pulsada (realizadas em capela com o auxílio da banheira ultrassônica); e (c) cuba eletrolítica	63
Figura 32 - Gráfico mostrando a dinâmica do γ da aplicação de corrente pulsada na eletrodeposição de Cu-NTCPM em fios de Al 1350 aonde o $t_{on} = 13,36$ ms e o $t_{off} = 3,34$ ms.....	64
Figura 33 - Microscópio eletrônico TESCAN MIRA3	65

Figura 34 - Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN MIRA de 4° Geração em (a) e (b)	65
Figura 35 - Confocal Raman Microscope LabRAM HR Evolution.....	66
Figura 36 – Configuração da fonte para as medidas de Rs	68
Figura 37 - Esquema de ligação para medidas de resistência superficial na chapa de Al 3003 com o SMU <i>SourceMeter</i> 2450 – <i>KEITHLEY</i>	69
Figura 38 - Micro-ohmímetro Digital Instrum 10 A	69
Figura 39 - Micrografias de amostras de Al 3003 revestidas com o nanocompósito Cu-NTCPM em diferentes grupos de experimentos: (a–c) amostras obtidas no GRUPO I mostrando a adesão do nanocompósito à camada de óxido de Al com ampliação de 9,23 k×; (d–f) morfologia dos poros criados durante a anodização e a presença de hábitos cristalinos de Cu em formato octaédrico (GRUPO II) com ampliação de 9,23 k×; (g–i) alta porosidade da região devido à ação do campo elétrico na formação da camada anódica, destacando a alta concentração de NTCPM aderidos à região na ampliação de 9,23 k× no GRUPO III	71
Figura 40 - Mapeamento elementar EDS comparando o GRUPO I (a) e o GRUPO III (b)	72
Figura 41 - Micrografias da TA no GRUPO I observando-se o início da nucleação da camada de OAA; (a) ampliação de 5,54 k× e (b) ampliação de 17,3 k× compostas por imagens mais abrangentes da área observada (c) ampliação de 92,3 k×.....	73
Figura 42 - Micrografias do GRUPO I (a) ampliação de 2,77 k× para uma visão mais ampla da área caracterizada (b) ampliação de 27,7 k× e (c) ampliação de 92,4 k× nas quais é verificada a presença de NTCPM envolvidos pelo Cu depositado	74
Figura 43 - Micrografias do GRUPO I (a) ampliação de 2,77 k× mostrando a formação do Al ₂ O ₃ (b) ampliação de 27,7 k× na qual é possível observar a inserção do nanocompósito de Cu-NTCPM entre a camada de Al ₂ O ₃ (c) ampliação de 92,3 k× com a micrografia mais detalhada dos NTCPM aglomerados	74
Figura 44 - (a) Micrografia do GRUPO I mostrando compostos Cu e NTCPM no substrato de Al e (b) Caracterização elementar da amostra pela técnica EDS	75
Figura 45 - (a) micrografia do GRUPO I mostrando o nanocompósito Cu-NTCPM inserido na camada de Al ₂ O ₃ (b) caracterização elementar EDS	75
Figura 46 - Micrografias de amostras no GRUPO II (a) ampliação de 185 × para uma visão mais ampla da área caracterizada mostrando uma área irregular de porosidade (b) ampliação de 9,23 k× evidenciando a alta porosidade da região devido à ação do campo elétrico na camada anódica (c) ampliação de 9,23 k× mostrando a presença uniforme de embriões de poros na área e de hábitos cristalinos octaédricos (d) ampliação de 55,4 k× destacando-se alta	

concentração de NTCPM depositados nos hábitos cristalinos juntamente com Cu-NTCPM depositados	76
Figura 47 - Micrografias do GRUPO II aonde (a), (b) e (c) com ampliação de 55,4 k \times ilustram a presença e aderência dos NTCPM nas concavidades nucleadas no processo de anodização	77
Figura 48 - Caracterização elemental no GRUPO II pela técnica EDS	78
Figura 49 - Micrografias do GRUPO III (a) ampliação de 185 \times para uma visão mais ampla da área caracterizada evidenciando a uniformidade da camada anódica (b) e (d) ampliação de 9,23 k \times evidenciando a porosidade da região (c) e (e) ampliação de 55,4 k \times mostrando a alta concentração de NTCPM depositados nos poros	79
Figura 50 - Micrografias do GRUPO III (a) ampliação de 9,23 k \times evidenciando a porosidade da região e alta concentração de Cu-NTCPM depositados (b) ampliação de 55,4 k \times mostrando de maneira mais ampliada a alta concentração de Cu-NTCPM (c) ampliação de 9,23 k \times revelando a uniformidade do revestimento de Cu-NTCPM e (d) ampliação de 55,4 k \times transparecendo o aspecto de uma região formada pelo Al ₂ O ₃ e o revestimento uniforme do filme de Cu-NTCPM	80
Figura 51 - Caracterização elemental da amostra no GRUPO III pela técnica EDS	81
Figura 52 - Espectro Raman das bandas D e G e suas sub-bandas referentes aos NTCPM assim como recebidos e aos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3). É possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos das sub-bandas pertencentes às bandas D e bandas G do espectro de espalhamento Raman.....	83
Figura 53 - Espectro Raman das bandas G' e suas sub-bandas relacionadas aos NTCPM assim como recebidos e aos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3). É possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos das sub-bandas pertencentes às bandas G' do espectro de espalhamento Raman.....	84
Figura 54 - Razões de intensidade de pico relacionadas aos defeitos e grafitação dos tubos mais externos $ID_r/IG_{\text{externos}}$ e grau de carbono amorfo (ACD%)	86
Figura 55 - Deslocamento da banda G para altas frequências (<i>blueshift</i>)	88
Figura 56 - Gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G_{externos} e G_{internos} comparando às amostras Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2), e Al/Cu-NTCPM(T3) com os NTCPM assim como recebidos	91

Figura 57 - Gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G'_{externos} e G'_{internos} comparando às amostras Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2), e Al/Cu-NTCPM(T3) com os NTCPM assim como recebidos	91
Figura 58 – Gráfico 3D com Padrões de DRX para amostras de NTCPM, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3) na faixa de 2θ variando entre 20° e 140°	92
Figura 59- Padrões de DRX para amostras de Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3) na faixa de 2θ variando entre 75° e 100° e para a amostra NTCPM na faixa de 2θ variando entre 20° e 100°	93
Figura 60 - Padrões de DRX para amostras Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3) na faixa de 2θ variando entre 40° e 80° mostrando dois picos característicos do Al nos planos (200) e (311), picos característicos do Cu metálico em (200) e (311), além de um pico ccaracterístico de Cu_2O em Al/Cu-NTCPM(T2).....	94
Figura 61 - Gráfico com valores médios de ρ_s ($\text{m}\Omega$) e seus respectivos desvios padrão das amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3).....	96
Figura 62 – Gráfico com valores médios de σ_s e seus respectivos desvios padrão das amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)	96
Figura 63 - Valores médios de R_s das amostras de Al/Cu-NTCPM(T3).....	98
Figura 64 – (a) Imagem de microscopia óptica da amostra Al/Cu-NTCPM(T3) com foco na região de dobramento, (b) e (c) Micrografias MEV-FEG da amostra Al/Cu-NTCPM(T3) mostrando a morfologia da superfície aonde foi realizado o dobramento	100
Figura 65 - (a) Micrografias de amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) ampliação de $6 \times$ para uma visão geral das amostras (b) (c) e (d) ampliação de $92 \times$ evidenciando regiões distintas da morfologia do revestimento	102
Figura 66 - Micrografias de amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3): em (a-c) região com ampliação de $3 \text{ k}\times$; em (d-f) região com ampliação de $25 \text{ k}\times$; em (g-i) região com ampliação de $100 \text{ k}\times$	103
Figura 67 - Micrografias de amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3): em (a-c) região com ampliação de $2,77 \text{ k}\times$; em (d-f) região com ampliação de $18,5 \text{ k}\times$; em (g-i) região com ampliação de $55,4 \text{ k}\times$	104
Figura 68 - Mapeamento elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio1)	105
Figura 69 - Mapeamento elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio2)	105
Figura 70 - Mapeamento elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio3)	105
Figura 71 - Caracterização elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio1)	107
Figura 72 - Caracterização elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio2)	107

Figura 73 - Caracterização elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio3)	107
Figura 74 - Micrografias MEV-FEG, obtidas com sinal de BSE, com medidas de espessura do revestimento de Cu-NTCPM.....	108
Figura 75 – (a) micrografia MEV-FEG obtida com SE e ampliação de 1 k \times e em (b) micrografia MEV-FEG obtida com SE e ampliação de 100 k \times	109
Figura 76 – Micrografias das regiões onde o espalhamento Raman foi obtido dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3), respectivamente em (a), (b) e (c).....	110
Figura 77 - Espectros Raman das bandas D e G e suas sub-bandas referentes aos NTCPM assim como recebidos e aos fios revestidos de Cu-NTCPM. Neles, é possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos das sub-bandas pertencentes às bandas D e G. Os espectros foram obtidos através do espalhamento Raman de linha vermelha com $\lambda = 633$ nm	110
Figura 78 - Espectros Raman das bandas D e G e suas sub-bandas referentes aos fios revestidos de Cu-NTCPM. Neles, é possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos. Os espectros foram obtidos através do espalhamento Raman de linha verde com $\lambda = 532$ nm.....	111
Figura 79- Espectros Raman da banda G' e suas sub-bandas referentes aos NTCPM assim como recebidos e aos fios revestidos de Cu-NTCPM. Neles, é possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos G' _{internos} e G' _{externos} . Os espectros foram obtidos através do espalhamento Raman de linha vermelha com $\lambda = 633$ nm	112
Figura 80 - Espectros Raman da banda G' e suas sub-bandas referentes aos fios revestidos de Cu-NTCPM. Neles, é possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos G' _{internos} e G' _{externos} . Os espectros foram obtidos através do espalhamento Raman de linha verde com $\lambda = 532$ nm.....	112
Figura 81 - Razões de intensidade de pico relacionadas aos defeitos e grafitação dos tubos mais externos IDr/IG _{externos} e ACD%.....	113
Figura 82 - Gráfico para análise do deslocamento da frequência dos picos Raman nas sub-bandas G _{externos} e G _{internos} . Nele pode-se perceber um <i>blueshift</i> ao comparar os fios revestidos com Cu-NTCPM com os NTCPM assim como recebidos	115
Figura 83 - Gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G _{externos} e G _{internos} comparando às amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) com os NTCPM assim como recebidos na base do laser na linha vermelha ($\lambda = 633$) e também	

na linha verde ($\lambda = 532$) para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)	117
Figura 84 - Gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G'_{externos} e G'_{internos} comparando às amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) com os NTCPM assim como recebidos na base do laser na linha vermelha ($\lambda = 633$) e também na linha verde ($\lambda = 532$) para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)	117
Figura 85 - Gráfico 3D com Padrões de DRX para amostras de NTCPM, Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) na faixa de 2θ variando entre 20° e 140°	118
Figura 86 - Padrões de DRX, na faixa de 2θ variando entre 33° e 61° , para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)	119
Figura 87 - Padrões de DRX, na faixa de 2θ variando entre 76° e 96° , para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)	120
Figura 88 - Gráfico de barras com valores médios de condutividade elétrica (σ) com unidade S/m e seus respectivos desvios padrão, referente ao fio de Al 1350 sem revestimento (amostra de controle) e aos fios revestidos com Cu e NTCPM	122
Figura 89 – Gráfico de barras com valores médios de resistência elétrica (R) com unidade em Ω e seus respectivos desvios padrão. As resistências foram medidas no cabo de Al 1350 composto por seis fios de Al 1350 e um fio alma de aço zincado	125
Figura 90 - Gráfico de caixa obtido na análise estatística comparando a resistência elétrica em Ω dos cabos sem revestimento e com revestimento de Cu e NTCPM	126
Figura 91 - Variação da resistência elétrica no cabo sem e com revestimento de Cu-NTCPM	128
Figura 92 -Gráfico de dissipação de calor dos cabos com e sem revestimento de Cu-NTPCPM por efeito Joule	128
Figura 93 - Ampacidade x Temperatura do condutor	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de composição química da liga de Al 3003	54
Tabela 2 - Composição do banho eletrolítico, tempo de eletrodeposição e rendimentos dos produtos.	60
Tabela 3 - Limite de composição química da liga de Al 1350	61
Tabela 4 - Composição do banho eletrolítico, tempo de eletrodeposição e rendimentos dos produtos.	63
Tabela 5 - Picos Raman obtidos através de deconvoluções Lorentzianas (cm^{-1})	87
Tabela 6 – Valores de FWHM das sub-bandas G_{externos} , G_{internos} , G'_{internos} e G'_{externos} obtidos dos NTCPM assim como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)	90
Tabela 7 - Valores médios da resistência de superfície R_s ($\text{m}\Omega$) da amostra de controle e das amostras triplicatas Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)	95
Tabela 8 – Média dos valores de ρ_s ($\text{m}\Omega$) das amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3).....	95
Tabela 9 - Valores médios de σ_s (S) e seus respectivos desvios padrão das amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3).....	96
Tabela 10 - Resultado da ANOVA para σ_s correspondente às amostras TC, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3).....	98
Tabela 11 - Dados de média da resistência em Ω e seus respectivos desvios padrão das amostras de Al/Cu-NTCPM(T3) antes e depois do dobramento de 90°	99
Tabela 12 - Resultado da ANOVA para R_s correspondente às amostras de Al/Cu-NTCPM(T3) antes e depois do dobramento de 90°	99
Tabela 13 - Picos Raman das bandas de primeira ordem D e G obtidos através de deconvoluções Lorentzianas (cm^{-1}) referentes aos NTCPM assim como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) para as linhas de laser com $\lambda = 633 \text{ nm}$ e $\lambda = 532 \text{ nm}$	114
Tabela 14 - Picos Raman da banda de segunda ordem G' obtidos através de deconvoluções Lorentzianas (cm^{-1}) referentes aos NTCPM assim como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) para as linhas de laser com $\lambda = 633 \text{ nm}$ e $\lambda = 532 \text{ nm}$	116
Tabela 15 - Valores de FWHM das sub-bandas G_{externos} , G_{internos} , G'_{internos} e G'_{externos} obtidos dos NTCPM assim como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-	

NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) para as linhas de laser com $\lambda = 633 \text{ nm}$ e $\lambda = 532 \text{ nm}$	116
Tabela 16 - Valores de média e desvio padrão dos dados de σ para o fio de Al liga 1350 controle, sem revestimento, e para os revestidos com Cu e NTCPM	121
Tabela 17 – Resultado da ANOVA para σ correspondente às amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3).....	123
Tabela 18 - Resultado da ANOVA para σ correspondente à amostra de controle e às amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)	123
Tabela 19 - Tabela de comparação valores de diferenças médias de σ nas amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) obtidas através do teste <i>Tukey</i>	124
Tabela 20 - Valores de média, mediana e desvio padrão das medidas de resistência (R) com unidade em Ω para os cabos de Al composto por seis fios de Al 1350 e um fio alma de aço zincado, sem revestimento e com revestimento de Cu e NTCPM	125
Tabela 21 - Teste <i>T student</i> para as medidas de resistência no cabo de Al 1350 sem revestimento e com revestimento de Cu-NTCPM.....	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACD - *Amorphous Carbon Degree*

AFM - Microscopia de Força Atômica

ABAL - Associação Brasileira do Alumínio

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BWF - *Breit-Wigner-Fano*

BSE – Elétrons Retro espalhados

DMF - Dimetilformamida-N

DRX - Difração de Raios-X

EDS - Espectroscopia por Dispersão de Elétrons

FEG-SEM - *Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*

FWHM - *Full Width at Half Maximum*

IACS - *International Annealed Copper Standard* (Padrão Internacional de Cobre Recozido)

IPC - Interrupção de Corrente

ISO - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional de Normalização ou Organização Internacional para Padronização)

LabNano3D - Laboratório de Nanoestruturação 3D

LEVAP - Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões

LMMiLiE - Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi e o Laboratório Multiusuário de Microscopia e Litografia

NTC - Nanotubos de Carbono

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NTCPM - Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo por Fonte de Elétrons

MWCNTs - *Multiwalled Carbon Nanotubes*

PPGF – Programa de Pós-Graduação de Física

OAA - Óxido de Alumínio Anódico

RPC - Reversão Periódica de Corrente

SWCNTs - *Single Wall Carbon Nanotubes*

SE – Elétrons Secundários

TA - Triplicata Anodizada

TC - Triplicata de Controle

T1 - Triplicata 1

T2 - Triplicata 2

T3 - Triplicata 3

UFPA – Universidade Federal do Pará

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
Al ₄ C ₃	Carboneto de alumínio
Al@Cu	Substrato de Alumínio revestido por cobre
Al@Cu/NTC-f	Substrato de Alumínio revestido de cobre e nanotubos de carbono funcionalizados
Al/Cu-NTCPM	Substrato de Alumínio revestido por cobre e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Al/Cu-NTCPM(T1)	Chapa de Alumínio, do GRUPO I, revestida por cobre e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Al/Cu-NTCPM(T2)	Chapa de Alumínio, do GRUPO II, revestida por cobre e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Al/Cu-NTCPM(T3)	Chapa de Alumínio, do GRUPO III, revestida por cobre e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Al/Cu-NTCPM(Fio1)	Fio 1 de Alumínio revestido por cobre e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Al/Cu-NTCPM(Fio2)	Fio 2 de Alumínio revestido por cobre e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Al/Cu-NTCPM(Fio3)	Fio 3 de Alumínio revestido por cobre e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Au	Ouro
Cu-NTC	Nanocompósito de cobre e nanotubos de carbono
Cu/NTC-f	Nanocompósito de cobre e nanotubos de carbono funcionalizados
Cu-NTCPM	Nanocompósito de Cobre e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Cu-MWCNTs	<i>Copper-Multiwalled Carbon Nanotubes Composite</i>
C	Vetor quiral
C	Carbono
C-C	Ligação carbono-carbono
Cu	Cobre
Cu ₂ O	Óxido de cobre
CuSO ₄	Sulfato de cobre
CuSO ₄ 5H ₂ O	Sulfato de cobre penta hidratado

$C_2H_2O_4$	Ácido oxálico
C_3H_7NO	Dimetilformamida-N (DMF)
C_3H_8O	Álcool isopropílico
D	Banda D referente ao espalhamento Raman
D'	Sub-banda que representa uma dupla ressonância da banda D
D_l	Sub-banda pertencente à banda D posicionada à esquerda
D_r	Sub-banda pertencente à banda D posicionada à direita
D_{middle}	Sub-banda que se correlaciona com o conteúdo de carbono amorfo
D_{LO}	Sub-banda pertencente à banda D no espalhamento Raman
CNT-f	Nanotubos de carbono funcionalizados
G	Banda G referente ao espalhamento Raman
G'	Banda G' referente ao espalhamento Raman
$G_{externos}$	Sub-banda pertencente à banda G que está associada à distribuição de diâmetros mais externos dos NTC
$G_{internos}$	Sub-banda pertencente à banda G que está associada à distribuição de diâmetros mais internos dos NTC
$G'_{externos}$	Sub-banda pertencente à banda G' que está associada à distribuição de diâmetros mais externos dos NTC
$G'_{internos}$	Sub-banda pertencente à banda G' que está associada à distribuição de diâmetros mais internos dos NTC
G_{BWF}	Sub-banda BWF da banda G
$G_{BWF\ like}$	Sub-banda pertencente à banda G com características da G_{BWF}
H	Hidrogênio
HCl	Ácido muriático
H_2SO_3	Ácido sulfúrico
H_2O	Água
Si	Silício
Fe	Ferro
Mn	Manganês
NaOH	Hidróxido de sódio
O	Oxigênio
R_s	Resistência superficial
Zi	Zinco
t_a	Tempo anódico

t_c	Tempo catódico
t_{on}	Tempo de pulso ligado
t_{off}	Tempo de pulso desligado
j	Densidade de corrente
j_a	Densidade de corrente anódica
γ	Ciclo de trabalho
θ	Ângulo quiral
σ	Condutividade elétrica
σ_s	Condutividade elétrica superficial
ρ	Resistividade elétrica
ρ_s	Resistividade elétrica superficial
Q_j	Potência dissipada em um condutor por efeito Joule
TC	Chapa de Alumínio, do GRUPO III, revestida por cobre e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
T	Temperatura
T_A	Temperatura ambiente
T_C	Temperatura do corpo
I_A	Ampacidade
Q_{irr}	Perda de calor por taxa de irradiação
Q_s	Perda de calor por radiação solar
Q_c	Perda de calor por convecção
e	Constante de emissividade do material
K_f	Condutividade térmica do ar
K_a	Multiplicador de Kang
Re	Número de Reynolds
ρ_f	Densidade do ar
V	Velocidade do vento
μ_f	Viscosidade dinâmica do ar
D_0	Diâmetro da bitola de um condutor
ϕ	Ângulo de incidência do vento sobre o condutor
R_{sr}	Resistência do fio sem revestimento
R_{cr}	Resistência do fio com revestimento

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	27
1.1.	Objetivos.....	29
1.1.1.	Objetivo Geral	29
1.1.2.	Objetivos específicos	29
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1.	Ligas de alumínio.....	31
2.2.	Nanotubos de carbono.....	32
2.2.1.	Cobre/Nanotubos de carbono	37
2.3.	Anodização do alumínio.....	38
2.4.	Eletrodeposição	43
2.4.1.	Fundamentos da eletrodeposição química.....	43
2.4.2.	Eletrodeposição por corrente pulsada.....	45
2.4.3.	Eletrodeposição de Cu-NTC.....	48
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1.	Estudo preliminar: Eletrodeposição em chapas de alumínio	53
3.1.1.	Preparação das amostras	53
3.1.2.	Anodização	55
3.1.3.	Eletrodeposição	56
3.1.4.	Parâmetros do processo	58
3.2.	Eletrodeposição em fios e no cabo de alumínio.....	60
3.2.1.	Preparação das amostras	61
3.2.2.	Anodização	62
3.2.3.	Eletrodeposição otimizada.....	62
3.3.	Técnicas de caracterização	64
3.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura	64
3.3.2.	Espectroscopia Raman.....	66
3.3.3.	Difração de Raios X.	67
3.3.4.	Caracterização elétrica.....	67
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1.	Eletrodeposição em chapas de Al liga 3003	70
4.1.1.	Morfologia do revestimento	70
4.1.2.	Espectroscopia Raman.....	82

4.1.3.	Difratogramas de raios X.....	92
4.1.4.	Caracterização elétrica.....	95
4.1.5.	Análise da aderência do nanocompósito Cu-NTCPM.....	98
4.2.	Eletrodeposição em fios de Al liga 1350.....	101
4.2.1.	Morfologia do revestimento	101
4.2.2.	Espectroscopia Raman.....	109
4.2.3.	Difratogramas de raios X.....	118
4.2.4.	Caracterização elétrica.....	121
5.	CONCLUSÃO.....	132
6.	PERSPECTIVAS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	134
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

1. INTRODUÇÃO

O revestimento de Cu e nanotubos de carbono (NTC), do inglês *Carbon Nanotubes*, em fios de alumínio (Al) tem se revelado uma das estratégias mais promissoras para diminuir a resistividade elétrica (ρ), melhorar a condutividade elétrica (σ) e aumentar a ampacidade desses condutores. Inegavelmente, o Al tem sido bastante utilizado na indústria elétrica, devido sua leveza e abundância, porém apresenta desafios na sua resistividade elétrica. Nesse contexto, o revestimento com Cu surge como uma solução potencial, uma vez que ele é referência pela sua alta σ , $\sim 5,8 \times 10^7$ S/m. Além do mais, a inclusão de NTC, que são estruturas com propriedades únicas, oferece uma oportunidade para aprimorar as características elétricas do Al. Os NTC possuem excelentes propriedades relacionadas à emissão de elétrons com σ , na ordem de 10^4 a 10^7 S/m; baixa densidade e boa atividade mecânica com seu módulo de *Young* e resistência à tração, respectivamente, na faixa de 1,0 TPa e 100 GPa (Bazbouz. *et al.*, 2021; Borges *et al.*, 2020; Loayza *et al.*, 2019; Zahng *et al.*, 2019).

A combinação inteligente de Cu e NTC não apenas visa reduzir ρ , mas também busca aprimorar a ampacidade dos fios, permitindo uma transmissão mais eficiente de energia. O processo de fabricação de condutores nanoestruturados baseados em Cobre-nanotubos de carbono funcionalizados (Cu/NTC-f) dopados com iodo foi investigado e caracterizado por Rodrigues (2023). Assim, foi realizada uma investigação dos efeitos do iodo no revestimento de fios da Liga de Al 1350, utilizando o processo de eletroforese com uma exposição à solução de sulfato de cobre e iodo, sob corrente elétrica de 1,2 A e tensão de 10 V. Os resultados mostraram uma condutividade elétrica com 72,96% de IACS.

De maneira semelhante, Prazeres (2023), em sua pesquisa apresentou um novo processo de fabricação de uma liga de Al nanoestruturada com maiores propriedades mecânicas e elétricas, nela obteve 67,2% de IACS.

Portanto, esta pesquisa explora as potencialidades desses materiais inovadores, avaliando sua aplicabilidade prática na melhora do desempenho elétrico de fios de Al. O presente trabalho tem como tema o desenvolvimento e caracterização de condutores baseados em Al revestido com nanocompósitos de Cu e NTCPM, utilizando processos eletroquímicos como a anodização e a eletrodeposição pulsada. As ligas 3003 e 1350 de alumínio foram escolhidas por sua ampla aplicação em sistemas de condução elétrica, aliando boa condutividade a propriedades mecânicas adequadas para processos de modificação superficial e deposição de revestimentos funcionais. Logo, a partir da modificação da superfície de

substratos de Al, busca-se promover a formação de estruturas porosas capazes de aumentar a aderência do revestimento condutor, potencializando o desempenho elétrico do material. Dessa maneira, o problema central que se pretende investigar é: em que medida o revestimento no Al com nanocompósitos de Cu e NTCPM, após a preparação da superfície por anodização, pode melhorar a condutividade elétrica do material, e a sua ampacidade consequentemente? A hipótese norteadora deste estudo é que a criação de porosidade controlada na superfície do Al, seguida da deposição eletroquímica de um nanocompósito condutor, proporcionará não apenas um aumento na condutividade elétrica, mas também maior estabilidade e qualidade no revestimento.

O interesse por este tema surgiu da observação de desafios práticos enfrentados na aplicação de condutores metálicos em contextos em que leveza, durabilidade e desempenho elétrico são simultaneamente exigidos. A possibilidade de combinar nanotecnologia com processos eletroquímicos acessíveis oferece uma alternativa inovadora, de baixo custo e potencialmente escalável para superar limitações de materiais convencionais.

A justificativa para a realização deste estudo reside na necessidade de soluções que integrem propriedades elétricas superiores e integridade mecânica em condutores metálicos leves. Do ponto de vista científico, a pesquisa contribui para o avanço do conhecimento sobre os mecanismos de adesão e condução elétrica em nanocompósitos com base no Al, Cu e NTCPM, bem como sobre o papel da morfologia superficial na qualidade do revestimento. Socialmente, o desenvolvimento de novos materiais com maior eficiência energética pode beneficiar setores estratégicos da sociedade, como o transporte público, a transmissão de energia e a fabricação de dispositivos eletrônicos mais sustentáveis.

Assim, esta dissertação visa não apenas propor um método eficiente na modificação de superfície e deposição de nanocompósitos, mas também avaliar experimentalmente os efeitos desse tratamento nas propriedades finais do Al, contribuindo com dados inéditos e aplicáveis ao desenvolvimento de novos materiais funcionais.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa é eletrodepositar Cu-NTCPM em ligas de Al 3003 e 1350 por meio das técnicas de anodização e eletrodeposição por corrente pulsada. Com isso, potencializar os parâmetros de deposição, tais como, a concentração de NTCPM, concentração de reagentes, temperatura, tempo de deposição, corrente e voltagem, dessa forma, maximizar as propriedades eletrocondutoras das ligas revestidas pelo nanocompósito.

1.1.2. Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral e corroborar com o trabalho foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- I. Avaliar a influência dos parâmetros na etapa de anodização do Al para preparação do revestimento de Cu e NTCPM, parâmetros como concentração de reagentes, tempo de anodização, temperatura, corrente aplicada no processo;
- II. Obter o nanocompósito mediante parâmetros pré-determinados, eletrodepositando os revestimentos nanoestruturados com Cu e NTCPM sobre a superfície de condutores de Al;
- III. Investigar e avaliar os aspectos morfológicos da superfície revestida por meio de micrografias obtidas com Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG);
- IV. Identificar e mapear a composição química dos elementos presentes nas superfícies analisadas através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- V. Avaliar a estrutura vibracional e a dispersão dos nanotubos de carbono no revestimento utilizando a técnica de Espectroscopia Raman;
- VI. Determinar as fases cristalinas presentes nas amostras revestidas, por meio da técnica de Difração de Raios X (DRX);
- VII. Medir a resistência elétrica dos condutores com e sem revestimento utilizando a ponte Kelvin de quatro pontas, com suporte de equipamentos de precisão como o SMU *Keithley* 2450 e micro-ohmímetro *Instrum* 10 A, e posteriormente calcular resistividade e condutividade elétrica;
- VIII. Avaliar a influência dos parâmetros no processo de revestimento de Cu e NTCPM após caracterizar as amostras, com e sem tratamento;

IX. Extrair e interpretar informações quantitativas por meio de análises estatísticas dos dados obtidos nas medições elétricas;

X. Estimar, com base nos dados experimentais, a dissipação de calor por efeito Joule e a ampacidade do cabo de Al liga 1350 com e sem revestimento de Cu-NTCPM.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo detalha os fundamentos centrais que guiam o desenvolvimento deste projeto. Na subseção 2.1 aborda-se o tema vinculado às ligas de Al, falando sobre suas características; na 2.2 explora-se o tópico nanotubos de carbono falando sobre algumas de suas propriedades, características, aplicações, entre outros conceitos assim como uma breve perspectiva sobre o nanocompósito constituído pelo Cu e por NTCPM; na 2.3 um conciso estudo sobre a anodização do Al como preparação para revestimentos nanoestruturados e na 2.4 o foco está no entendimento da técnica de eletrodeposição, mais especificamente a eletrodeposição por corrente pulsada.

2.1. Ligas de alumínio

As ligas de Al são amplamente utilizadas e reconhecidas por sua aplicabilidade na indústria, sendo escolhidas como alternativa em diversas aplicações em razão de suas propriedades químicas, mecânicas e elétricas. A principal característica dessas ligas é a presença do Al como componente principal, aliado a outros elementos de liga para aprimorar suas propriedades. O Al, devido à sua maleabilidade durante o processamento mecânico, elevada condutividade térmica e elétrica, e ausência de transição frágil-dúctil em temperaturas mais baixas, destaca-se como um material versátil. Além do mais, sua natureza não tóxica permite uma reciclagem eficiente, outras propriedades podem ser observadas como o comportamento não ferromagnético e uma significativa resistência à corrosão e oxidação (Askeland; Wright, 2019).

Bem como, as ligas de Al que são mais utilizadas devido suas características elétricas são aquelas que oferecem uma combinação ideal de alta σ , boa trabalhabilidade e outras propriedades desejáveis para aplicações específicas. Alguns exemplos dessas ligas são: as ligas AA1350 (Série 1xxx) composta quase exclusivamente por Al, frequentemente utilizada em aplicações elétricas como condutores elétricos e fios; as ligas AA 1100 (Série 1xxx), semelhante à AA1350 em termos de pureza possuem boa σ e facilidade de conformação; as ligas AA 3003 (Séries 3xxx), combinada com manganês é uma escolha comum para condutores elétricos e aplicações que necessitam de boa conformabilidade e resistência moderada; e as ligas AA 5052 (Série 5xxx) utilizadas principalmente em aplicações que exigem boa resistência à corrosão (Rooy, 1990).

Ligas AA da série 3xxx, também, têm sido amplamente aplicadas em trocadores de calor automotivos devido às suas satisfatórias propriedades mecânicas, alta resistência específica, alto módulo específico, alta condutividade térmica e alta resistência à corrosão. Portanto, ela é frequentemente utilizada para a camada central das folhas compostas de Al em trocadores de calor, que proporciona resistência a altas temperaturas (Wang *et al.*, 2024).

Além do mais, materiais compósitos de substratos metálicos baseados em ligas de Al da série 6xxx estão ganhando maior aplicabilidade em diversos campos, como as indústrias de energia, marítima, aeroespacial e automobilística. Esses compósitos representam uma das adições mais recentes aos materiais inovadores desenvolvidos nas últimas décadas. Portanto, é apropriado realizar um estudo abrangente sobre esses compósitos, considerando seu comportamento à corrosão em ambientes agressivos, o desgaste em aplicações de engenharia e a viabilidade de sua fabricação (Hassan, 2023).

Algumas características do Al como por exemplo: elevada condução de energia, leveza, impermeabilidade, opacidade, alta relação resistência peso, beleza, durabilidade, maleabilidade, resistência à corrosão e resistência à dureza. Ele também oferece versatilidades de aplicações em setores variados como o automobilístico, aeroespacial e químico. Com relação a sua elevada condução de energia, o Al é destacado como um eficiente condutor elétrico. Em comparação com o Cu, um condutor elétrico de Al pode transportar uma quantidade similar de corrente elétrica, tendo aproximadamente metade de seu peso o que resulta em uma opção mais leve e economicamente mais vantajosa. Dessa forma, ele é uma escolha empregada na indústria de fios e cabos. (ABAL, 2015). Além disso, de acordo com a *International Standard ISO 19642-4* (2019), cabos condutores compostos por ligas de Al da série 1xxx possuem $\sigma \geq 61,2\%$, em relação à *International Annealed Copper Standard* (IACS) que compara σ de um material em relação ao Cu, enquanto para outros tipos de ligas o valor é $\geq 57,8 \%$, com valores de $\sigma \geq 35,5 \text{ Sm/mm}^2$ e $\geq 33,5 \text{ Sm/mm}^2$ respectivamente.

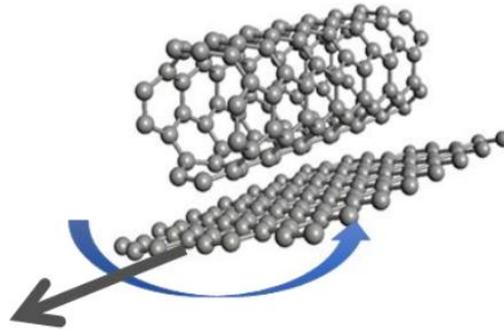
2.2. Nanotubos de carbono

Através do método de pirólise de grafite em plasma sob uma atmosfera controlada de Hélio os NTC foram sintetizados pela primeira vez em 1991 pelo cientista japonês Sumio Iijima. Desde então, a comunidade científica tenta alcançar diferentes maneiras de utilizar suas características únicas em variadas aplicações na nanotecnologia, assim como incorporar os NTC em matrizes metálicas. Algumas de suas propriedades excepcionais incluem excelentes σ (na ordem de 10^4 a 10^7 S/m), condutividade térmica com cerca de 6000 W/m.K ,

resistência mecânica e leveza. E, algumas de suas aplicações potenciais abrangem o campo da nanotecnologia, eletrônica, materiais compósitos, medicina, entre outros. Os NTC são uma forma alotrópica do carbono (C) que pode ser entendido e visualizado como uma folha de grafeno enrolada no formato de um cilindro (IIJIMA, 1991).

Então, na Figura 1 temos a estrutura de um NTC que pode ser visualizado como a estrutura molecular de uma folha de grafeno com átomos de C dispostos de forma hexagonal.

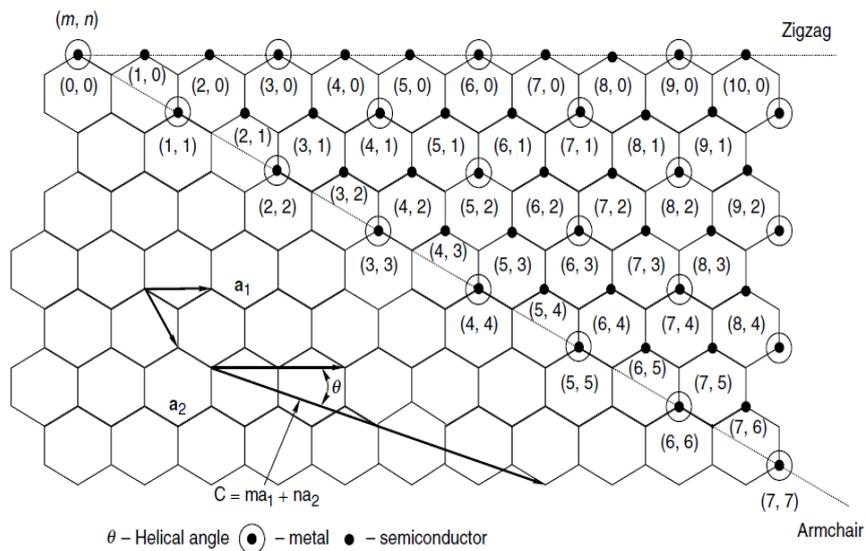
Figura 1 - Representação molecular de um nanotubo armchair sob uma folha de grafeno



Fonte: Sousa (2018)

Da mesma maneira, existem diferentes formas e ângulos possíveis para enrolar uma folha de grafeno e cada uma delas gera um tipo de nanotubo diferente, com características particulares. As configurações eletrônicas do nanotubo também variam de acordo com essas mudanças. Segue que, a estrutura do nanotubo de carbono é descrita através de dois parâmetros como mostrado na Figura 2, o diâmetro do nanotubo d e o ângulo quiral θ . Além disso, o vetor quiral $C = ma_1 + na_2$ define a forma do NTC juntamente a esses parâmetros.

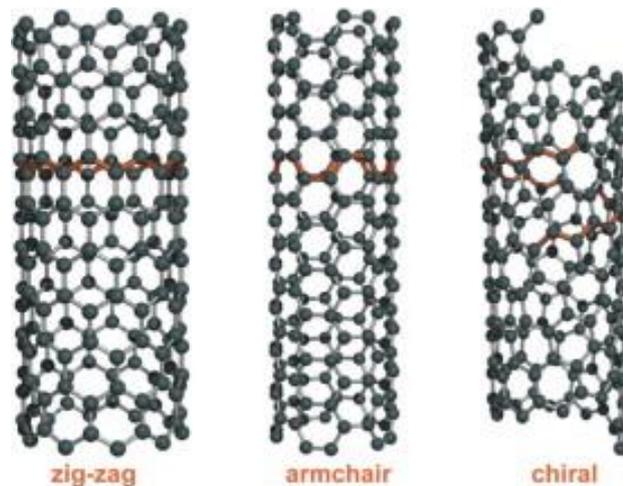
Figura 2 - Ilustração utilizada para entender os NTC



Fonte: Pradeep (2007)

De acordo com Hamada, Sawada e Oshiyama (1992) e como visto em Odom *et al.* (2000) os tubos são parametrizados de acordo com os índices de Hamada (m, n). Para os NTC do tipo *zig-zag* temos como referência ($m, 0$) e $\theta = 0$. Já, para tubos (n, n) temos $\theta = 30^\circ$, eles são os chamados de *armchair*. Concluindo, qualquer outro nanotubo (m, n), com $m \neq n$ e $0 < \theta < 30^\circ$, são do tipo *chiral*. Pode-se achar os parâmetros d e θ através das equações $d = \frac{C}{\pi} = \sqrt{3}r_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi$ e $\theta = \tan(\sqrt{3}m / (m + 2n))$ onde, r_{c-c} é a distância entre uma ligação de carbono-carbono (C-C) da camada de uma folha de grafeno (1,421 Å) e C é o comprimento do vetor quiral (Pradeep, 2007). Também, de acordo com Grobert (2007), na formação em *zig-zag*, duas ligações C-C opostas de cada hexágono são paralelas ao eixo do tubo, enquanto na *armchair* as ligações C-C são perpendiculares ao eixo. Em todos os outros arranjos, as ligações C-C opostas formam um ângulo em relação ao eixo do tubo, resultando no tipo *chiral* (Figura 3).

Figura 3 - Modelos de três estruturas NTC atômicamente perfeitas



Fonte: Grobert (2007)

Além disso, dependendo da quiralidade os NTC podem ter características eletrônicas diferentes podendo ser semicondutores ou metálicos. Por exemplo, NTC do tipo *armchair* são sempre metálicos, já os do tipo *zig-zag* e *chiral* podem ser metálicos ou semicondutores (Pradeep, 2007). Para mais, do ponto de vista estrutural, de acordo com Iijima e Ichihashi (1993), podem ser classificados de acordo com a quantidade de camadas: *Multi Wall Carbon Nanotubes* (MWCNTs), que são NTC formados por múltiplas camadas ou *Single Wall Carbon Nanotubes* (SWCNTs), NTC formados de camada simples. Além disso, eles apresentam notáveis propriedades mecânicas, devido sua estrutura química sp^2 (Lei *et al.*, 2011).

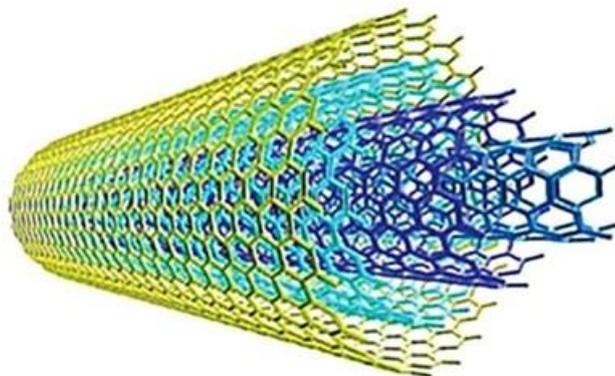
Ademais, de acordo com o número de camadas o diâmetro interno de MWCNTs se modifica de 0,4 nm até alguns nanômetros e da mesma maneira o diâmetro externo varia entre 2 até 30 nm. Assim, ambas as pontas do MWCNTs geralmente são fechadas por metade de

um fulereno, e o tamanho axial difere de 1 μm até alguns centímetros. Por outro lado, os diâmetros do SWCNTs diferem de 0,4 a 3 nm, e seu comprimento é tipicamente medido em micrômetro. Quando $n - m$ é um múltiplo de 3 o NTC é descrito como NTC metálico ou altamente condutor. Ao contrário, é um do tipo semimetálico ou semicondutor. Além disso, sempre a forma *armchair* é metálica, enquanto a forma *zigue-zague* e *chiral* podem ser metálicas ou semicondutoras (Eatemadi, 2014).

Existem algumas características que tornam os NTC diferentes dos materiais convencionais, essas características incluem propriedades eletrônicas dependentes de quiralidade, a natureza unidimensional de blindagem eletrostática e a existência de *bandgaps* diretos (Anantram; Léonard, 2006). Além do mais, peculiarmente às suas ligações de C-C e sua hibridação sp^2 , os NTC possuem uma alta resistência a tração, maior que a do Kevlar (100 GPa), um Módulo de Young de 1,28 TPa e uma alta condutividade térmica por volta de 2000 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, mais do que 500% maior que o Cu e 800% maior que o Al (Eatemadi, 2014; Tiwari, 2016). Assim, todas essas propriedades os qualificam para aplicações como dispositivos eletrônicos, como os *buckypaper* (Reis, 2012) e compósitos baseados em blendas poliméricas (Rossato, 2019).

Os NTCPM têm despertado considerável interesse devido à sua estrutura intrinsecamente metálica, o que garante uma excelente capacidade de transporte de corrente elétrica de forma estável e eficiente. Diferentemente dos nanofios convencionais ou dos nanotubos de paredes simples, cuja condutividade pode variar entre metálica e semicondutora dependendo de sua quiralidade, os NTCPM apresentam comportamento consistentemente metálico. Essa característica os torna particularmente adequados para aplicações em que a alta condutividade elétrica é essencial. Por esse motivo, neste trabalho optou-se pela utilização de NTCPM como reforço condutor no revestimento das amostras. Eles são elementos promissores na construção de interconexões em nanoeletrônica baseadas em silício e nanoeletrônica molecular, destacando-se por sua resistência elétrica reduzida e propriedades mecânicas robustas. O uso de NTCPM na fabricação compósitos com matrizes metálicas é um mercado muito promissor, pois, esse pode ser uma alternativa para a elaboração de produtos muito resistentes, leves e rígidos. Na Figura 4 está ilustrado a representação molecular de um NTCPM.

Figura 4 - Representação molecular de um NTCPM



Fonte: Tjong (2009)

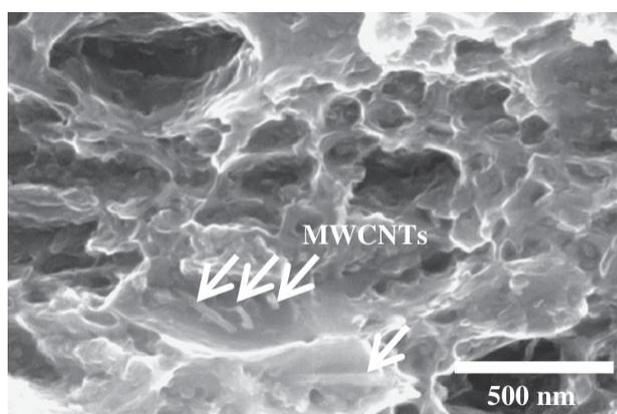
Aliás, muitos artigos na comunidade acadêmica têm sido escritos relacionando as propriedades mecânicas nos compósitos de matriz metálica/ NTC. Porém, as melhorias nas propriedades mecânicas desses compósitos ainda estão limitadas, pois não são compatíveis com a alta resistência dos NTC (Anantram e Léonard, 2006; Akbarpour *et al.*, 2013). Em geral, a utilização de NTC como reforço é de suma importância para as propriedades mecânicas, devido os NTC possuírem maior resistência mecânica entre suas ligações C–C. Eles têm sido investigados em várias aplicações com construção de protótipos de nanodispositivos sensores, transistores e monitores. Pode-se dizer que eles são base do futuro da eletrônica aonde material serão compostos puramente por elementos de C (Anantram e Léonard, 2006; Tjong, 2009).

As propriedades elétricas dos NTC têm sido objeto de intensa pesquisa devido às características únicas dessas nanoestruturas. Características notáveis como alta σ , transferência de carga e estrutura de banda, que sugere comportamento metálico ou de semicondutor dependendo de sua geometria, são apreciadas. Devido sua estrutura de ligações entre átomos de C semelhante à estrutura hexagonal do grafeno, formando uma conjugação π ao longo de suas paredes, permite uma transferência eficiente de carga ao longo de seu comprimento em meio a uma nuvem de elétrons, proporcionando uma matriz altamente condutora. A transferência de carga pode ocorrer de maneira diferente, dependendo do diâmetro dos tubos, em NTC com diâmetros pequenos o transporte eletrônico é frequentemente descrito como balístico, onde os elétrons podem se mover sem colisões significativas ao longo do tubo, de outra forma, os NTC com maior diâmetro podem se comportar como semicondutores. Além disso, a dopagem de NTC pode ser usada para modular suas propriedades elétricas transformando semicondutores em condutores ou ajustar a condutividade de NTC condutores. Já no transporte difusivo, os elétrons movem-se de forma aleatória em resposta à agitação térmica. As colisões entre elétrons, outros defeitos,

impurezas ou vibrações térmicas no material influenciam para a difusão. Assim, o aumento da temperatura leva a uma maior dispersão térmica dos portadores de carga, aumentando a probabilidade de colisões o que afeta o transporte difusivo. Geralmente, o aumento de temperatura está associado a um aumento de resistência elétrica dos NTC (Bandaru, 2007).

Uma imagem de micrografia eletrônica de varredura (MEV) é mostrada na Figura 5 exemplificando a incorporação de NTCPM onde são dispersos uniformemente em um substrato de Al.

Figura 5 - Micrografia de NTCPM conforme mostrado pelas setas mostrando o efeito em um substrato de Al obtido através de um MEV



Fonte: Choi, Shin e Bae (2012)

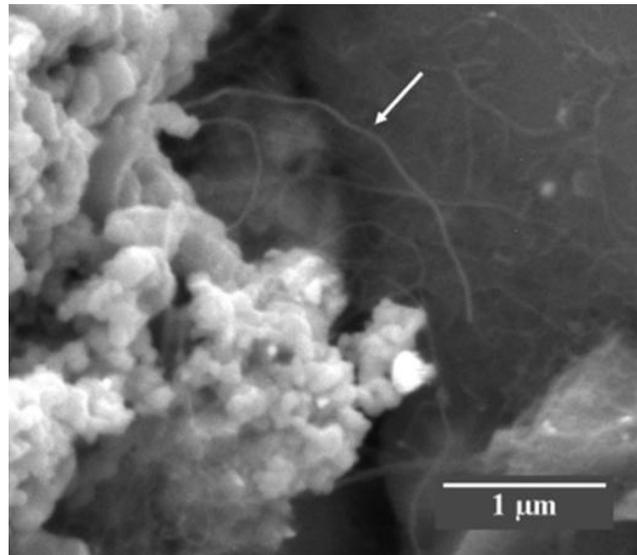
2.2.1. Cobre/Nanotubos de carbono

A exposição de novos materiais fundamentados em cobre/nanotubos de carbono (Cu/NTC) tem atraído o olhar de muitos pesquisadores devido suas significativas propriedades e características como alta resistência mecânica, condutividade elétrica e condutividade térmica. Assim, é possível experimentalmente alcançar consideráveis incrementos em σ e na ampacidade, que é a capacidade de transporte de corrente, do material (Chen *et al.*, 2020; Bazbouz *et al.*, 2021). Além disso, os materiais baseados em cobre/nanotubos de carbono funcionalizados (Cu/NTC-f) revelam o interesse, cada vez mais, de pesquisadores na área do transporte aeroespacial e terrestre devido ter excelentes características em muitos aspectos, como por exemplo: super-resistência mecânica e alta condutividade térmica (Ferrer Anglada *et al.*, 2006; Roy *et al.*, 2018).

Ademais, umas das principais técnicas para fabricar nanocompósitos sintetizados Cu/NTC-f são a dispersão uniforme de NTC em matriz de Cu, podendo, dessa maneira, explorar todo potencial dos NTC como reforço da matriz de Cu (Cho *et al.*, 2010; Akbarpour *et al.*, 2019). De acordo com Sundaram *et al.* (2017), foi pesquisada a influência da

eletrodeposição de Cu sobre a fabricação estruturalmente uniforme do nanocompósito de Cu-NTC. Eles conseguiram obter a deposição de Cu dentro dos fios de NTC e controlaram a deposição de superfície como chave para a obtenção de fios compostos contendo uma matriz contínua de Cu e NTC distribuídos homogeneamente. Dessa forma, a Figura 6 mostra através de imagens MEV NTC-f (seta branca) encontrados em uma das faces prismáticas de Cu em meio ao nanocompósito de Cu/NTC-f revestindo um substrato de Al produzido através da técnica de eletrodeposição. Esse resultado foi obtido por Rodrigues *et al.* (2022).

Figura 6 - Nanocompósito de Cu/NTC-f em substrato de Al. NTC-f encontrado em uma das faces prismáticas de Cu (seta branca)



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

2.3. Anodização do alumínio

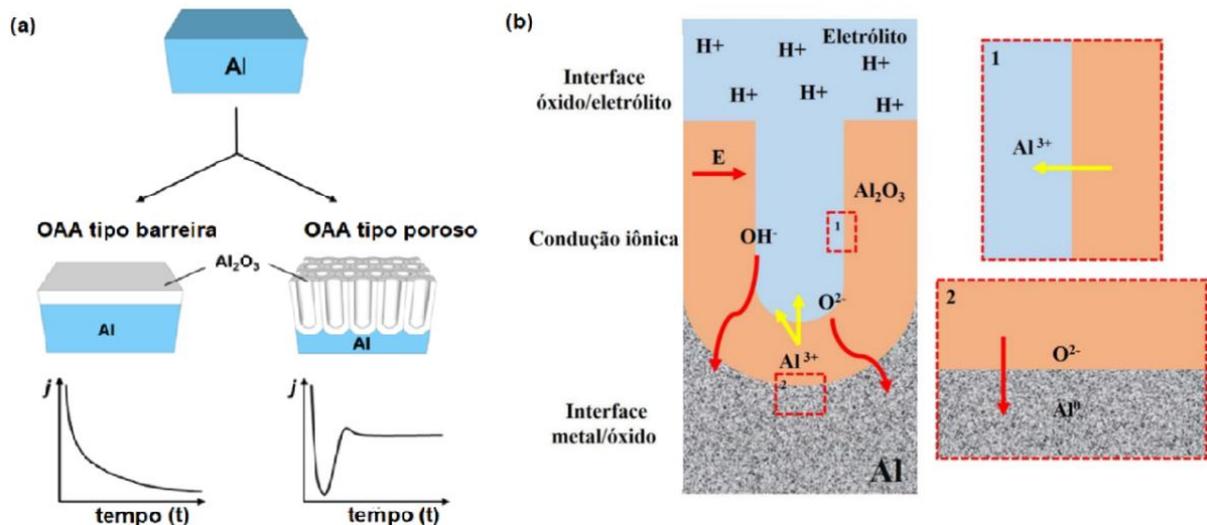
A anodização do Al é um processo eletroquímico que cria uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) na superfície do metal. Esse revestimento de óxido é resistente à corrosão e adere bem a tintas e revestimentos, tornando-o uma preparação eficaz para a aplicação de revestimentos adicionais como NTCPM. Durante o processo de anodização, membranas nanoporosas podem ser geradas resultando na formação de uma camada de alumina com nanoporos através da oxidação anódica. Esses nanoporos, por sua vez oferecem a oportunidade de serem preenchidos por meio do processo de eletrodeposição. Essa abordagem mostra uma estratégia importante na fabricação de dispositivos em aplicações que demandam estruturas com escala nonométrica (Pasa; Munford, 2006).

Membranas porosas de Al_2O_3 anódico formadas por anodização de alumínio em eletrólitos ácidos tornou-se um dos modelos mais utilizados na fabricação de nanocompósitos

em matriz de Al. Assim sendo, Zaraska *et al.* (2009) pesquisaram a formação de poros anódicos de alumina no processo de anodização da liga de Al AA1050, comparando a performance do uso de ácido sulfúrico (H_2SO_3) e ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) com diferentes parâmetros de densidade de corrente e tempo de anodização na formação do filme anódico.

Em síntese, existem dois tipos de Al_2O_3 anódico (OAA) o do tipo barreira e o tipo poroso (Figura 7), eles diferem em sua cinética de crescimento de óxido. Para a formação de óxido tipo barreira com condições de potencial constante, a densidade de corrente (j) diminui exponencialmente com o tempo (t). Correspondentemente, a taxa de crescimento do filme diminui quase exponencialmente com o tempo (t), isso coloca um limite na espessura máxima de filme obtida para filmes OAA do tipo barreira. Em contrapartida, a densidade de corrente (j) na anodização porosa com condições de potencial constante permanece quase fiel dentro de uma faixa de valores durante a anodização, isso acontece devido à espessura constante da camada de barreira na parte inferior dos poros (Lee; Park, 2014).

Figura 7 - (a) Óxido de alumínio anódico com sua respectiva densidade de corrente (j) x tempo (t) e OAA tipo barreira e tipo poroso (b) ilustração esquemática do movimento dos íons durante a formação da camada porosa

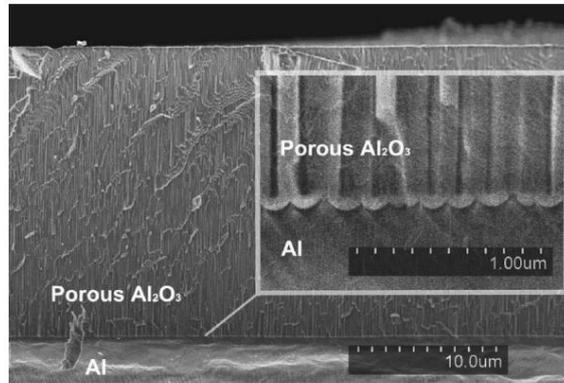


Fonte: Adaptado de Lee e Park (2014) e Araújo (2021)

Semelhantemente, Zhang *et al.* (2007), estudaram o crescimento de membranas nanoporosas de OAA com pequenos diâmetros obtidos através de um baixo potencial de anodização em solução de H_2SO_3 , monitorando a evolução da densidade de corrente através do tempo. “A diluição de Al em uma solução de ácido sulfúrico aquecida irá formar o sal sulfato de Al, com liberação de hidrogênio da seguinte forma: $3\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$ ” (Meneghesso, 2006). Na Figura 8 podem-se observar imagens ampliadas destacando a interface em forma de U da camada de barreira entre o Al e o Al_2O_3 poroso, nela observa-se

que tanto o diâmetro dos poros quanto o das células hexagonais na alumina porosa são significativamente superior a qualquer periodicidade cristalográfica.

Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em corte transversal de amostras anodizadas por 30 minutos sob 60 volts, e imagens ampliadas destacando a interface em forma de U da camada de barreira entre Al e Al₂O₃ poroso



Fonte: Wu, Richter e Menon (2007)

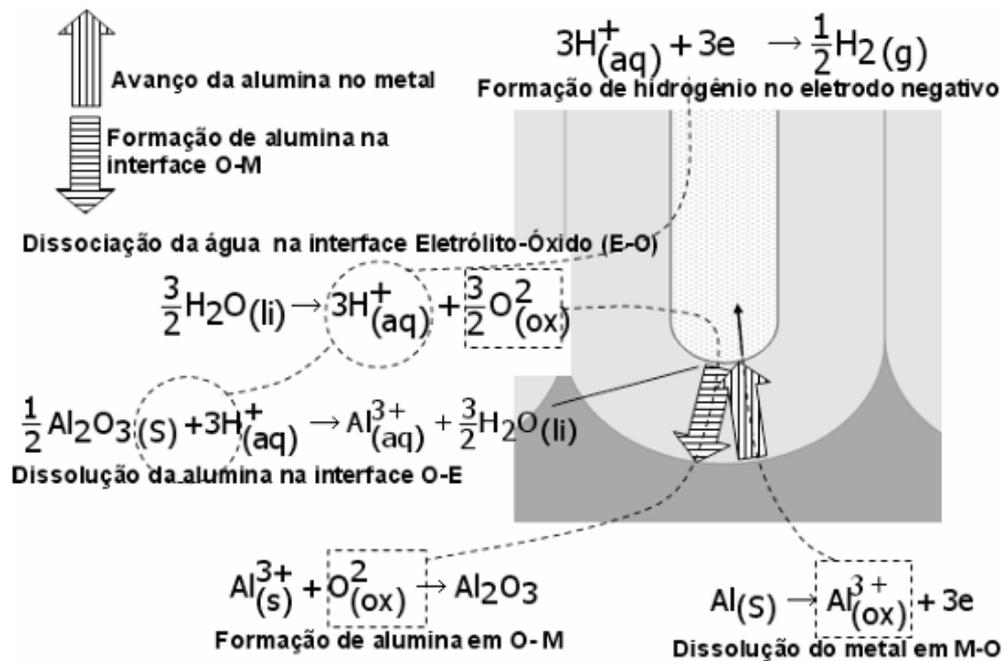
Os mecanismos de nucleação, formação e distribuição dos poros são regidos por um conjunto de reações físico-químicas, sendo potencializados pelo campo elétrico aplicado no sistema, seguindo a seguinte sequência (Bandyopadhyay, *et. al.*, 1996; Li, Zhang e Metzger, 1998):

- I- Simultaneamente, verificam-se reações de dissociação das moléculas de água, resultando na migração de íons negativos em direção ao eletrólito/metál, culminando na formação de alumina na interface. A reação de dissociação da água pode ser expressa pela reação: $\frac{3}{2}H_2O_{(li)} \rightarrow 3H_{(aq)}^+ + \frac{3}{2}O_{(ox)}^{2-}$ onde $H_2O_{(li)}$ é a água na fase líquida, e $O_{(ox)}^{2-}$ são os íons O^{2-} que migram para a interface metal/óxido. Os íons hidrogênio (H^+), ainda presentes na solução, desempenham um papel na dissolução das moléculas polarizadas do óxido, conforme a reação: $\frac{1}{2}Al_2O_{3(s)} + 3H_{(aq)}^+ \rightarrow Al_{(aq)}^{3+} + \frac{3}{2}H_2O_{(li)}$.
- II- Devido à presença do campo elétrico, observa-se a dissolução do metal na interface metal/óxido, resultando na liberação de íons Al^{3+} . Esses íons migram através da camada de barreira em direção à interface óxido/eletrólito, como indicado pela reação: $Al_{(so)} \rightarrow Al_{(ox)}^{3+} + 3e^-$ onde $Al_{(so)}$ significa Al na fase sólida e $Al_{(ox)}^{3+}$ são os íons de Al no meio óxido. Dessa forma, os elétrons movem-se do metal em direção ao polo positivo da fonte de tensão. Essa dissolução do metal está associada a um avanço da camada de barreira no Al.

- III- A formação de alumina na interface metal/óxido, resultante dos íons negativos gerados pela dissociação da água, é expressa pela seguinte reação: $Al_{(so)}^{3+} + O_{(ox)}^{2-} \rightarrow Al_2O_{3(so)}$.
- IV- O ciclo da anodização termina quando alguns hidrogênios chegam no eletrodo negativo formando gases de hidrogênio, reação: $3H_{(aq)}^{+} + 3e^{-} \rightarrow \frac{1}{2}H_{2(g)}$.

Semelhantemente, essa sequência de maneira resumida está ilustrada na Figura 9.

Figura 9 - Esquema de localização das reações químicas nas interfaces óxido/metal (O-M) e óxido/eletrolito (O-E) para formação da alumina porosa

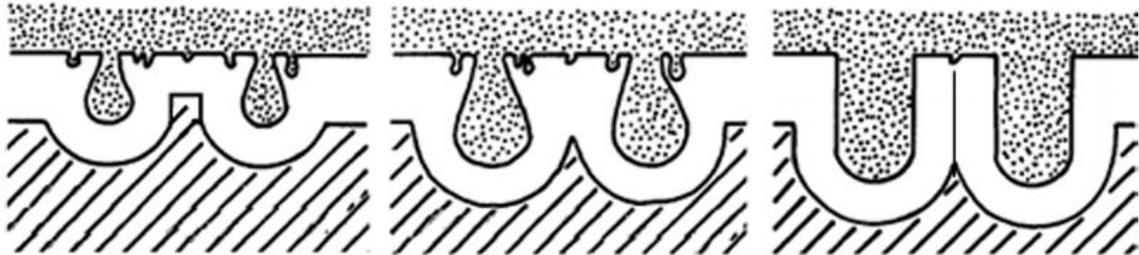


Fonte: Imagem adaptada de Bandyopadhyay, *et. al.* (1996)

Referente ao mecanismo de formação e crescimento dos poros pode-se afirmar que o aumento da profundidade de um poro é resultado da competição entre as taxas de dissolução e formação de óxido em sua base. Quando a camada de óxido atinge uma espessura considerável, o processo de dissolução da alumina prevalece, reduzindo a espessura do óxido. Esse efeito intensifica o campo elétrico local, resultando em um aumento na taxa de oxidação. Assim, durante a anodização, a espessura do óxido é mantida constante. O equilíbrio é alcançado quando a base do poro assume uma curvatura hemisférica "ideal", que melhor se ajusta a uma distribuição equidistante das linhas do campo elétrico. Naturalmente, esse poro tende a crescer à medida que poros menores em suas proximidades se fundem. Todo o metal entre as paredes de dois poros adjacentes é consumido até que as paredes se encontram, dobrando a largura total para o dobro da espessura da camada de barreira. Dessa forma, as linhas de campo concentram-se apenas no fundo de cada poro, que, a partir desse ponto,

experimenta apenas aprofundamento (Su; Zhou, 2008). O esquema representado na Figura 10 ilustra o processo de fusão e aprofundamento de dois poros adjacentes.

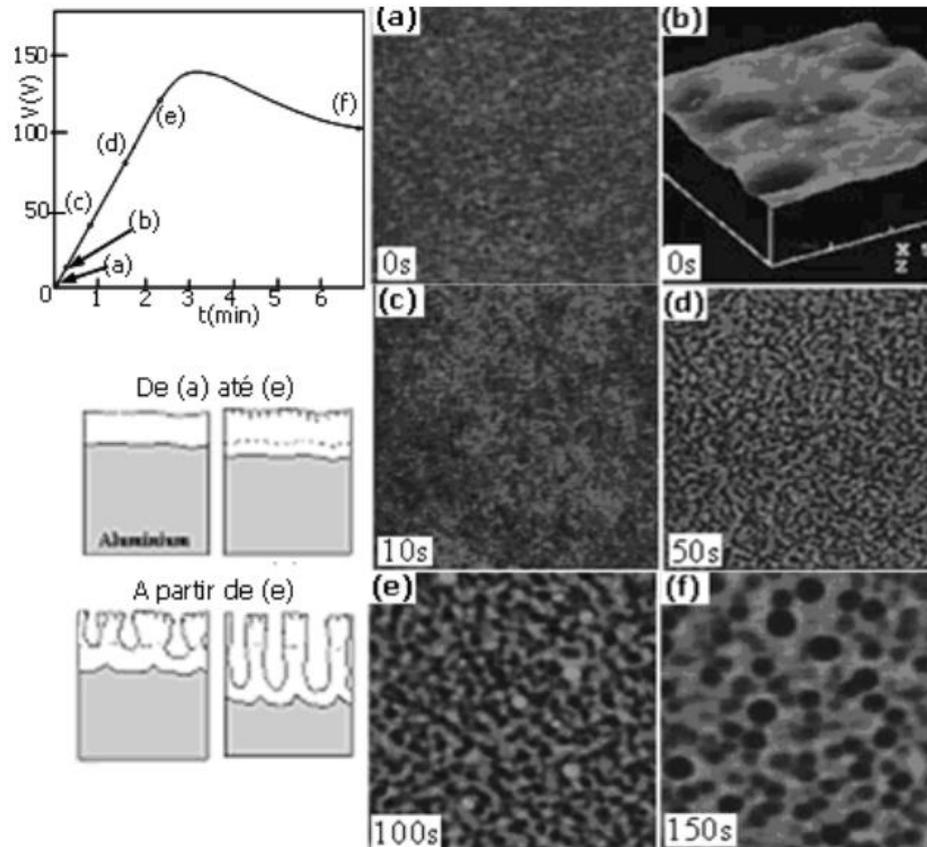
Figura 10 - Esquema do mecanismo de fusão dos poros durante o processo de formação. A região pontilhada do desenho corresponde ao eletrólito, a camada de barreira e parede dos poros está em branco, e o substrato de Al na sequência abaixo.



Fonte: Adaptado de Choo e Devereux (1975)

Os resultados apresentados na Figura 9 por Li, Zhang e Metzger (1998) revelam que, mesmo em folhas de Al de alta pureza e polidas de maneira especular, é evidente a existência de uma elevada densidade de nanodepressões (variando de 10^{10} a $10^{12}/\text{cm}^2$) antes da execução do processo de anodização, conforme demonstrado em Figura 11(a) e Figura 11(b). Como indicado pelas micrografias obtidas nos estágios iniciais da anodização Figura 11(c), Figura 11(d) e Figura 11(e) e no estágio estacionário Figura 11(f), a densidade de poros diminui à medida que poros adjacentes se fundem para originar poros de maior dimensão, os quais atingem um diâmetro médio máximo e experimentam um aumento exclusivamente em profundidade a partir desse ponto. Os estágios correspondentes a essas imagens são representados na curva de tensão e nas ilustrações.

Figura 11 - Transiente de anodização galvanostática de amostra eletropolida imagens AFM ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}$) dos espécimes em diferentes tempos (indicado na imagem), e correspondentes esquemas de crescimento dos poros



Fonte: Adaptado de Li, Zhang e Metzger (1998)

2.4. Eletrodeposição

2.4.1. Fundamentos da eletrodeposição química

A eletrodeposição é um processo eletroquímico utilizado na manipulação de depósitos sólidos em superfícies de materiais condutores. Em comparação com outras técnicas para revestimento de filmes finos, a eletrodeposição se destaca pela sua acessibilidade econômica, sua simplicidade no procedimento experimental e facilidade em produzir materiais em grande escala. Portanto, é um processo de grande importância, principalmente para aplicações no cenário industrial (Andricacos; Robertson, 1998).

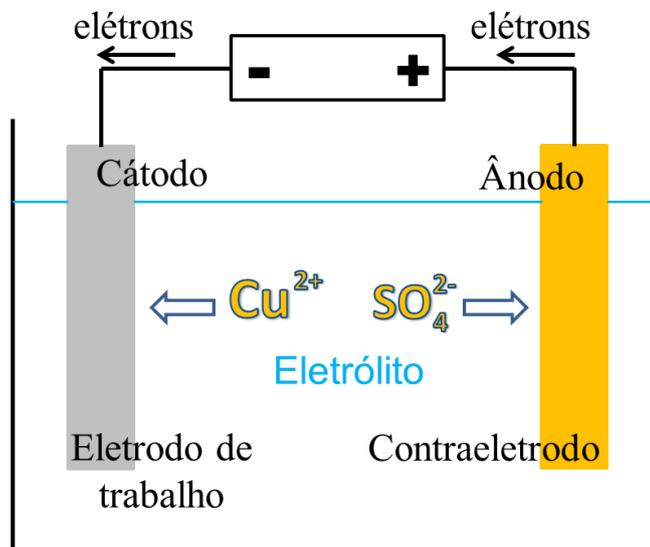
Para mais, a eletrodeposição é um processo químico no quais íons dissolvidos de eletrólitos aquosos, orgânicos e de sais fundidos são reduzidos para formar metais, ligas e compostos, esse método permite controlar a deposição de materiais específicos na formação de revestimentos ou camadas sobre substratos diversos. As reações químicas de redução e oxidação são desencadeadas por um estímulo elétrico externo, são as reações eletroquímicas.

Dessa maneira, a eletrodeposição torna-se uma alternativa promissora para a indústria no desenvolvimento de novas tecnologias, produção de componentes na microeletrônica, interconexões de circuitos integrados, entre outros (Bard e Faulkner, 1980; Leopold, 2003).

Além disso, no procedimento de eletrodeposição são usados dois eletrodos condutores ou semicondutores imersos em uma solução eletrolítica. Esses eletrodos são chamados de cátodo (eletrodo de trabalho) e ânodo (contraeletrodo), necessários para complementar o circuito elétrico onde através da obra de uma corrente elétrica passando em uma célula eletroquímica são formados os eletrodepósitos para o objeto onde a ação foi planejada. A eletrodeposição geralmente é feita em um tanque de solução aquosa com eletrólitos constituídos primordialmente de sais e complexos metálicos que serão reduzidos e dispostos em uma peça. A corrente elétrica que flui entre os eletrodos é proveniente de uma fonte de tensão externa. No cátodo acontece o fenômeno de redução (deposição catódica), durante a redução os íons presentes no eletrólito recebem elétrons do eletrodo e moléculas se depositam na superfície do cátodo criando um revestimento no eletrodo de trabalho. Já no ânodo, a oxidação (deposição anódica) ocorre de forma que os átomos do eletrodo perdem elétrons gerando íons que se desprendem do contraeletrodo para o eletrólito (Pasa; Munford, 2006).

Dessa maneira, na Figura 12 está exemplificado um modelo de célula eletrolítica composta pelo eletrodo de trabalho, um contraeletrodo de Cu, uma solução eletrolítica de sulfato de cobre (CuSO_4) e uma fonte de tensão externa. Nela, ao ser aplicado uma diferença de potencial através da fonte de tensão os íons de Cu recebem dois elétrons acontecendo a seguinte reação química: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$. Assim, é mostrada a redução dos íons de Cu^{2+} na solução aquosa para formar Cu metálico no eletrodo de trabalho. Essa reação é fundamental no processo de eletrodeposição de Cu em um substrato.

Figura 12 – Célula eletrolítica de eletrodeposição onde íons de Cu carregados positivamente no eletrólito são atraídos pelo eletrodo de trabalho carregado negativamente



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2025)

Portanto, dependendo das propriedades desejadas no recobrimento do substrato e do sistema eletroquímico, técnicas específicas de eletrodeposição em metais são recomendadas: a galvanostática, aonde a taxa de deposição de material sobre o eletrodo é controlada pela corrente elétrica que é mantida em um valor fixo ao longo do tempo; a potenciostática, na qual o potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo permanece constante, porém, existe a aplicação de um sobrepotencial para controlar a velocidade da reação eletroquímica; a espontânea, em que as reações eletroquímicas acontecem de forma natural, sem a necessidade de aplicar uma corrente elétrica; e a **eletrodeposição pulsada**, aonde pulsos intermitentes de corrente ou tensão são aplicados à célula eletroquímica durante o processo de deposição do material (Munford, 2002).

2.4.2. Eletrodeposição por corrente pulsada

A eletrodeposição por corrente pulsada é um método largamente utilizado na indústria por trazer vantagens em relação ao uso de corrente puramente contínua. Esse método está sendo adotado como substituição à eletrodeposição por corrente contínua devido a várias vantagens que oferece. Essa mudança está relacionada principalmente ao consumo de aditivos químicos utilizados no processo de eletrodeposição, o que causa influência positiva na economia financeira e reduz também impactos ambientais contribuindo para tornar os processos produtivos mais adequados em relação às políticas ambientais. Além disso, ela evita o desperdício de energia e ajuda na melhoria da qualidade do revestimento. Desse modo, a

principal vantagem do emprego da corrente pulsada na deposição é obter depósitos com propriedades físicas e químicas melhores que seus respectivos utilizando deposição com corrente contínua. Uma distribuição mais eficiente no revestimento com a diminuição dos tamanhos de grãos pode resultar em economia de matéria-prima, de tempo do processo e de consumo de energia elétrica, além de contribuir para a intensificação do brilho e melhoria de propriedades metalúrgicas como resistência à corrosão, à abrasão e ductilidade (Zazulla, 2015; Aoki, 1998).

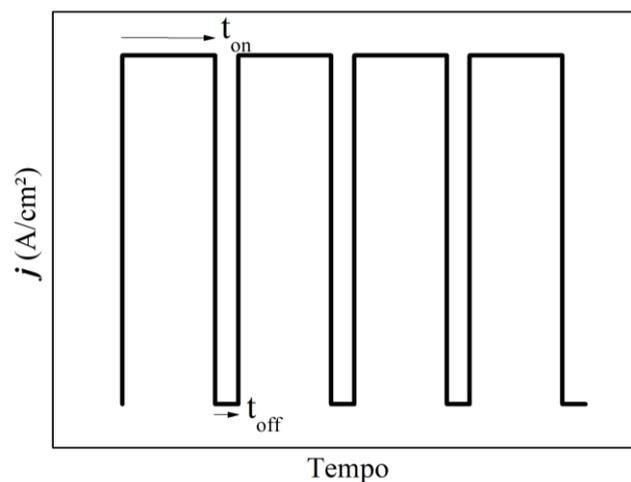
Na aplicação de corrente contínua CC, o tamanho de cada grão dependerá da temperatura, agitação e homogeneização do banho em cada ponto da peça ao longo do tempo de deposição. Com isso, ocorre a formação de distintos tamanhos de grãos na formação da camada, influenciando na fragilidade, resistência à corrosão e ainda a formação de uma estrutura treliçada com tensões mecânicas provocando fissuras, prejudicando a ductilidade e aderência. Já, ao aplicar a corrente pulsada tem-se a dispersão e reordenação das partículas no percurso entre o ânodo e a peça durante o tempo em que o pulso de corrente é anulado. Esse rearranjo sucede oportunamente porque durante o tempo de desligamento do pulso, não existe a força de atração das partículas pela peça, e a única força que age nas partículas é a repulsão de uma contra outra, pois todas são positivas, e assim ao se aproximarem da peça, pulso após pulso deixam de se dirigir unicamente para a alta densidade e depositam-se mais nas médias e baixas densidades. Dessa maneira, a corrente pulsante, que funciona em substituição de aditivos, controla a formação de grãos e melhora a distribuição de corrente. A grande diferença é que aditivos orgânicos interferem na eficiência do transporte do metal a ser depositado, pelo fato de serem orgânicos, além de deixar resíduos. Por outro lado, a corrente pulsante é capaz de condicionar o eletrólito para uma melhor eficiência na deposição do metal (Zazulla, 1998).

Assim, a deposição através de corrente pulsada exhibe uma lista de vantagens concernente à estrutura e às propriedades dos depósitos. Permite aprimorar a qualidade de alguns revestimentos obtendo resultados mais lisos, densos e isento de nódulos, além de reduzir consideravelmente a porosidade, para meio aquoso, e o tamanho dos cristais. (Ett; Pessine, 2013). Perante o exposto, muitas outras vantagens são observadas na utilização dessa técnica em materiais específicos: no Ouro, diminui a porosidade, melhorando a uniformidade da camada de revestimento, aumentando a velocidade de deposição (Perrone, 1982); no Níquel, aumenta a taxa de deposição, economiza matéria-prima, reduz o consumo de energia, aperfeiçoa a aderência, eleva a resistência à corrosão e a receptividade do processo de passivação por cromatização (Zazulla, 1998); no Cromo, melhora o poder de infiltração e

cobertura dos banhos, agregando a dureza e a evolução da resistência à corrosão (Abibsi, 1998), aumenta, também, a eficiência catódica, melhorando a reprodutibilidade dos depósitos (Zazulla, 1998); no Cu, apura os grãos, transforma a rugosidade da superfície de acordo com parâmetros da deposição, eleva a dureza e aperfeiçoa a eficiência do processo de deposição (Alfantazi, 1996); reduz a utilização de aditivos (Zazulla, 1998); no Zinco, aumenta a resistência à corrosão, refina os grãos e melhora a eficiência catódica (Zazulla, 1998).

Decerto, a corrente pulsada melhora a distribuição da corrente no experimento de eletrodeposição, diminuindo as regiões com alta densidade de corrente que provocam queima nos revestimentos. Uma melhor distribuição da corrente coopera para a penetração do banho e para a formação de filmes de óxidos sobre o ânodo. Então, na deposição por corrente pulsada, com modulação de sinais, habitualmente são utilizados dois tipos de programas: interrupção periódica de corrente (IPC) e a reversão periódica de corrente (RPC). No primeiro, o sinal contínuo é interrompido periodicamente, com intervalos regulares, com uma etapa de desligamento. Esse sinal forma uma onda do tipo quadrada que é unidirecional (Figura 13). No segundo, é aplicada uma densidade de corrente anódica (j_a) na etapa de desligamento, com isso, a onda formada é quadrada e bidirecional.

Figura 13 - Forma de onda da interrupção periódica de corrente (IPC)



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2025)

Além do mais, o ciclo de trabalho (γ) do inglês *duty cycle* pode ser obtido através da relação $\gamma (\%) = t_{on} * 100 / (t_{on} + t_{off})$ e a frequência F (Hertz) = $1 / (t_{on} + t_{off})$ que equivale ao número de pulsos por segundo. A densidade de corrente (j) em A/cm^2 é dada pela razão entre a corrente elétrica de pulso e a área da superfície do eletrodo de trabalho. Os elementos cruciais na técnica de deposição por pulso incluem a forma simétrica dos pulsos, a densidade de corrente durante as fases catódica e anódica, a extensão dos pulsos tempo catódico (t_c) e

tempo anódico (t_a), o intervalo ou pausa entre pulsos t_{off} , e a frequência dos ciclos completos (Ett; Pessine, 2013).

Com o avanço da tecnologia, novas pesquisas para o desenvolvimento de projetos, produtos e processos de tratamento de superfície estão sempre sendo desenvolvidas. Como resultado, a eletrodeposição de metais por corrente pulsada é uma técnica amplamente indicada e utilizada nas indústrias, em processos de pintura, revestimento de peças com alta qualidade e fino acabamento. Esses avanços incluem a incorporação de projetos de automação, diminuição de consumo de matéria prima e energia, relaciona-se também ao aumento de produtividade e a melhoria de qualidade na produção. Pois, a necessidade de qualidade na produção torna os retificadores de corrente pulsada uma opção mais adequada por serem mais econômicos e contribuírem com o aumento de eficiência energética (Zazulla, 2015).

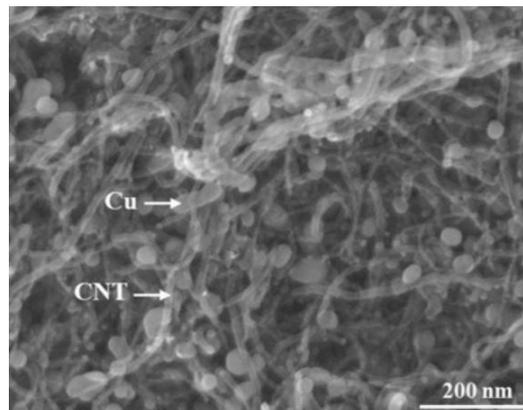
Ademais, a eletrodeposição gerou um grande avanço em pesquisas e experimentos utilizando a eletrodeposição de materiais, partículas com escalas nanométricas. Essas pesquisas foram extremamente importantes para o desenvolvimento da área de nanotecnologia. A quantização de energia é observada em sistemas com tamanho muito reduzido, como átomos e nanoestruturas, assim a eletrodeposição é uma técnica eficiente no manuseio de microestruturas e produção de nanomateriais. Em suma, a técnica de eletrodeposição por corrente pulsada permite um controle maior do material depositado, pois ao utilizar a largura de pulso como parâmetro pode-se controlar de maneira precisa a quantidade de aglomerados de átomos depositados ou camadas de espessuras finas medidas em nanômetros (Pasa e Munford, 2006).

2.4.3. Eletrodeposição de Cu-NTC

A eletrodeposição de nanocompósitos de Cu-NTC tem se mostrado uma técnica eficaz na melhoria das propriedades elétricas em superfícies metálicas (Nan, 2012; Rodrigues *et al.* 2022). Estudos recentes serão abordados nesta seção demonstrando as alterações morfológicas e melhoras nas propriedades elétricas com a incorporação de Cu e NTC. Pesquisas comparativas revelaram que a otimização de parâmetros como a densidade de corrente, tempo de deposição e concentração de NTC podem resultar em nanocompósitos com propriedades significativamente superior em relação ao material puro.

Na Figura 14 é mostrado NTC com partículas de Cu em substrato de Al para efeito de exemplificação.

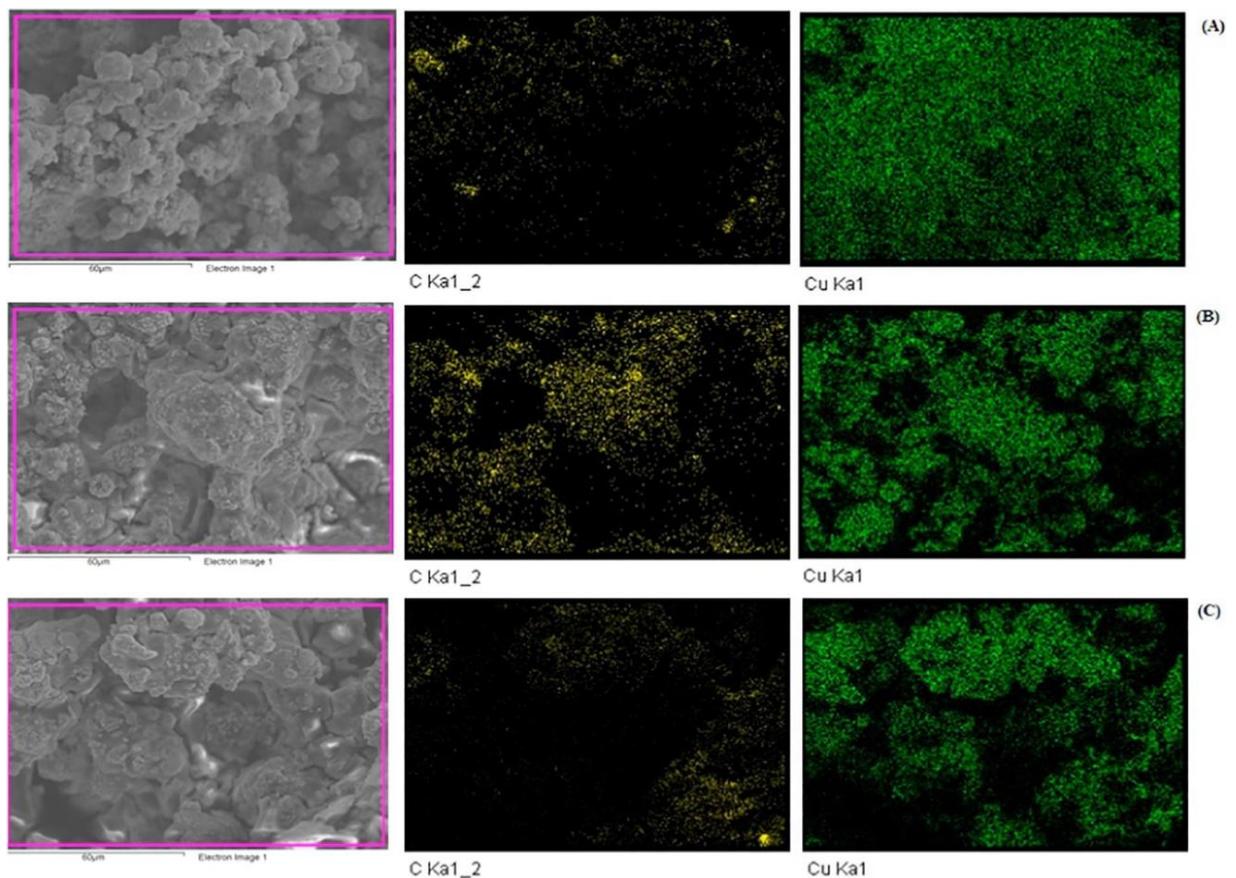
Figura 14 - Micrografia MEV do nanocompósito Cu-NTC em pó mostrando que partículas de Cu estão aderidas ao longo dos NTC



Fonte: Adaptado de Nan (2012)

De outra forma, na Figura 15 é mostrado um mapeamento elementar de superfícies revestidas de nanocompósitos Cu-NTC foi analisada com um MEV equipado com detector de espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Figura 15 - Mapeamento elementar de superfícies revestidas de nanocompósitos Cu-NTC



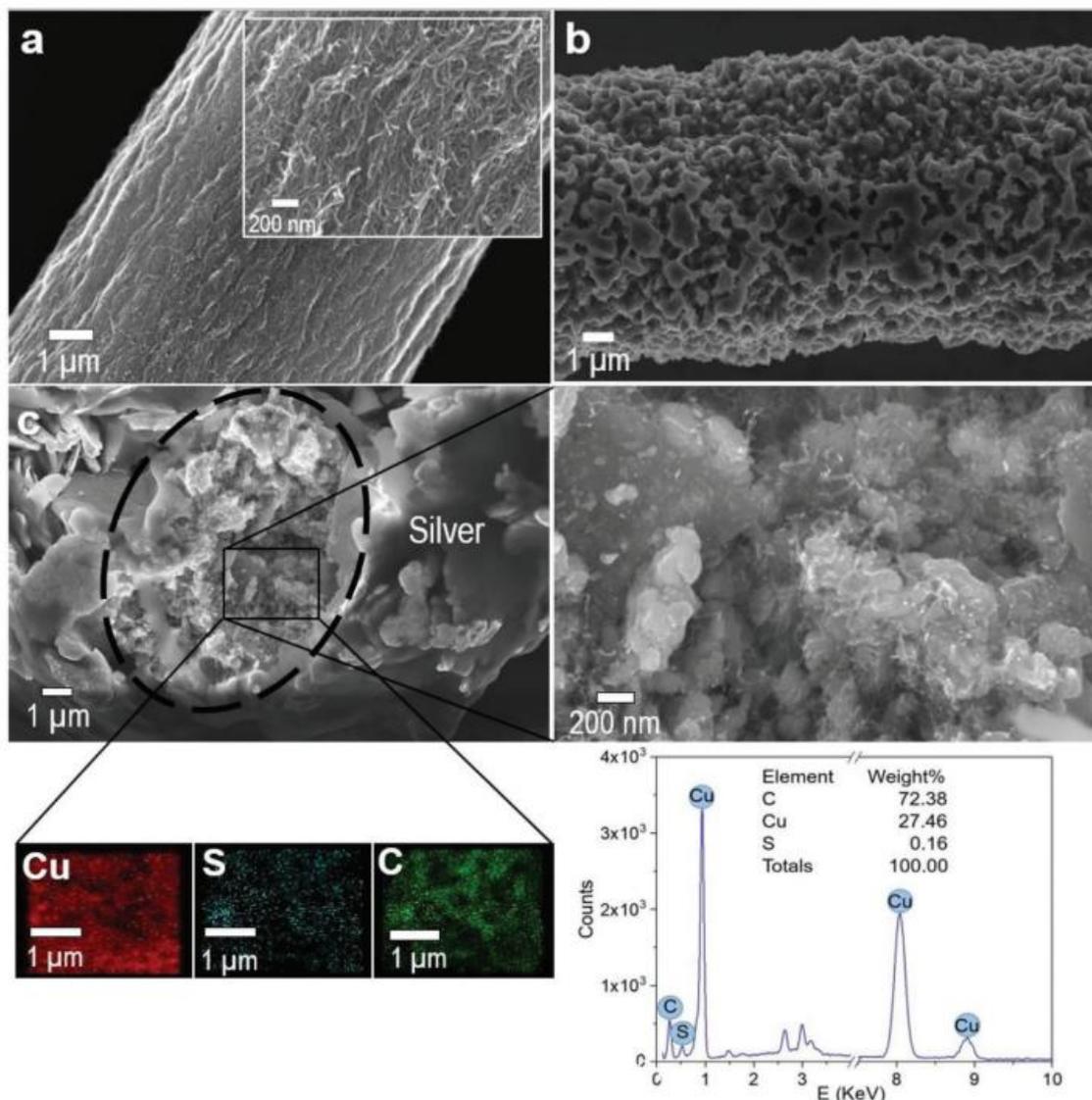
Fonte: Mandal *et al.* (2018)

Esta análise foi realizada para encontrar a distribuição de NTC e Cu no substrato. O mapeamento elementar EDS mostra a distribuição de NTC e Cu na superfície revestida de

nanocompósitos Cu-NTC com diferentes concentrações de NTC (0,5 g/L, 0,75 g/L e 1 g/L). As presenças de NTC e Cu são representadas por regiões amarelas e verdes, respectivamente.

A Figura 16(a) e (b) mostra uma micrografia MEV de um fio galvanizado revestido por Cu-NTC. Da mesma forma, a Figura 16(c) ilustra uma seção transversal do mesmo fio em um filamento de NTC de diâmetro $8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ com preenchimento de Cu, ela mostra, também os mapas EDS obtidos nas áreas indicadas.

Figura 16 - Micrografia MEV e mapeamento EDS de um fio galvanizado revestido por Cu/NTC

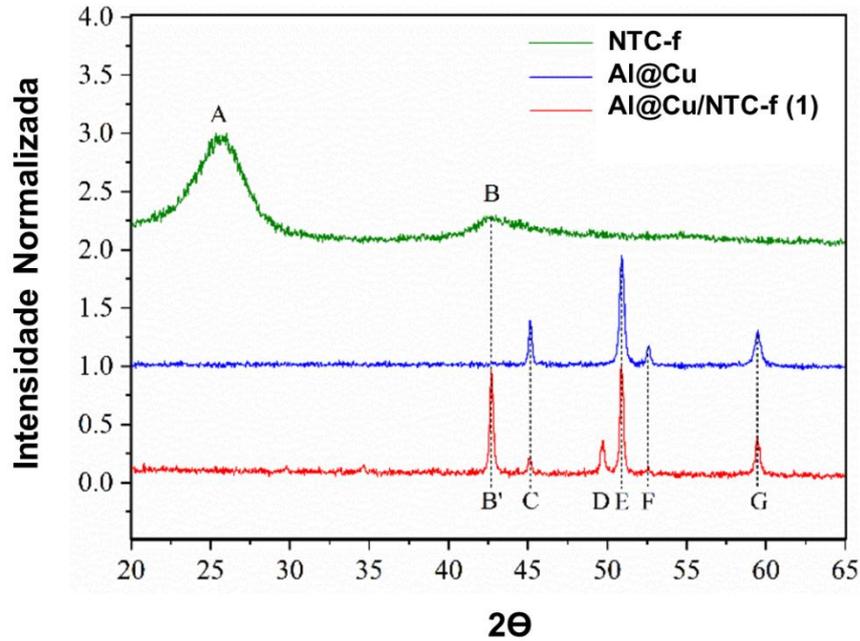


Fonte: Bazbouz *et al* (2021)

De outra maneira, a Figura 17 mostra os resultados de DRX das amostras de NTC-f (linha verde escura), substrato de Al revestido por Cu (Al@Cu) (linha azul) e substrato de Al revestido por Cu e NTC-f (Al@Cu/ NTC-f) (1) (linha vermelha) com 2θ entre 20° e 65° . Na amostra de NTC-f, a posição A, localizada em 2θ em torno de 26° , corresponde ao pico de

difração típico da estrutura hexagonal gráfitica com orientação (002). A posição B, próxima a 43° , corresponde a planos gráfiticos com orientação (100).

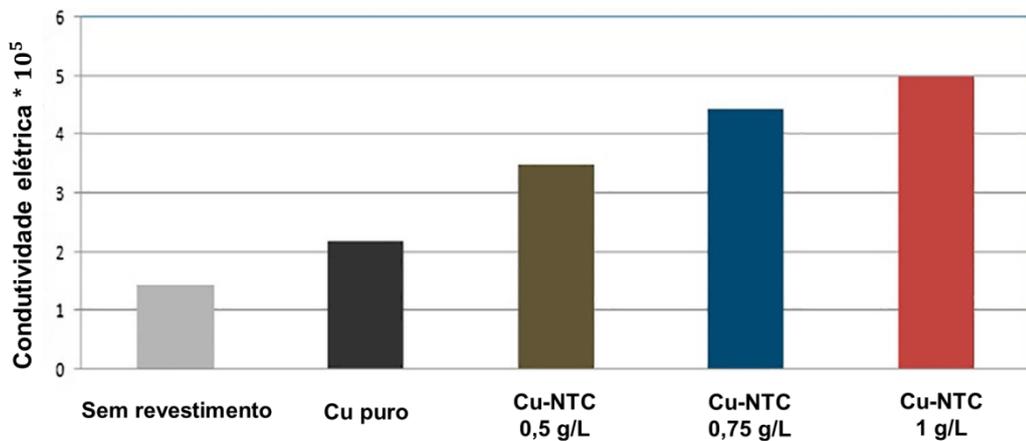
Figura 17 - Padrões de DRX de amostras de NTC-f, Al@Cu e Al@Cu/NTC-f (1)



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

Ademais, o gráfico de barras (Figura 18), da pesquisa de Mandal *et al.* (2018), mostra que a σ da amostra revestida de Cu puro e das amostras revestidas de nanocompósito Cu-NTC (0,5 g/L, 0,75 g/L e 1 g/L) é gradualmente melhorada em comparação com a amostra de liga de Al 6061 sem revestimento.

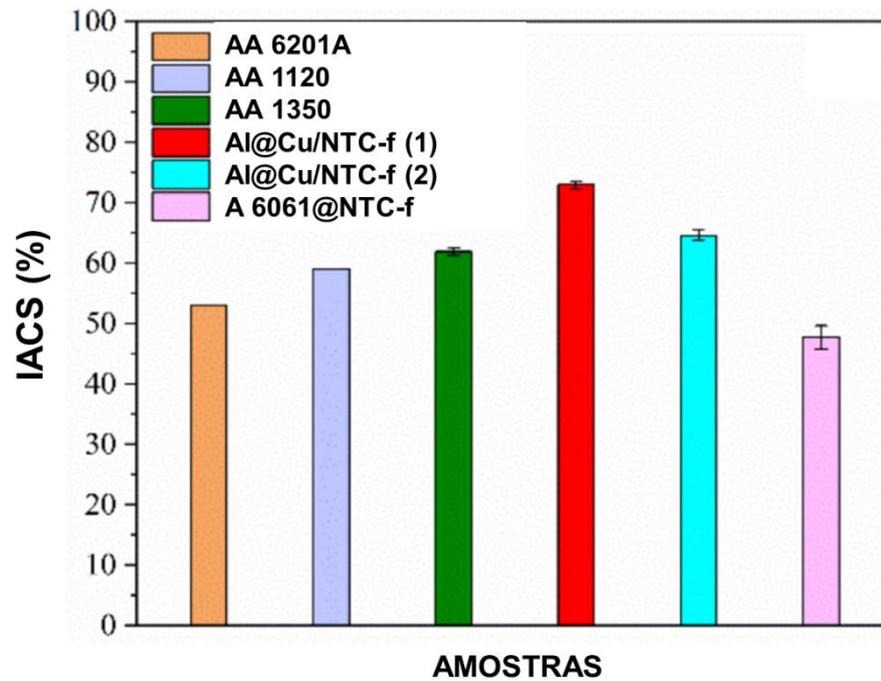
Figura 18 - Condutividade elétrica da amostra sem revestimento, revestida de Cu puro e das amostras revestidas de nanocompósito Cu-NTC com concentrações de 0,5 g/L, 0,75 g/L e 1 g/L



Fonte: Adaptado de Mandal *et al.* (2018)

Semelhantemente, a Figura 19 mostra em forma de gráfico de barras a evolução entre os valores de IACS (%) dos fios convencionais AA 6201A, AA 1120 e AA 1350 com fios nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1), Al@Cu/NTC-f obtidos no estudo de Rodrigues *et al.* (2022).

Figura 19 - Comparação entre os valores de IACS (%) dos fios convencionais AA 6201A, AA 1120 e AA 1350 com fios nanoestruturados Al@Cu/NTC-f (1), Al@Cu/NTC-f (2) e A 6061@NTC-f



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

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foram utilizadas duas ligas de Al de ampla aplicação industrial: a liga 3003, uma liga da série 3xxx com adição de manganês (Mn), apresenta boa conformabilidade mecânica e excelente resistência à corrosão, sendo comumente utilizada em aplicações estruturais e que exigem processamento por laminação, o que a torna adequada para estudos de revestimento em superfícies planas como chapas. Já a liga 1350 – com pureza superior a 99,5% – é amplamente empregada em linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica, devido à sua elevada condutividade elétrica, leveza e boa resistência à corrosão, características fundamentais para condutores aéreos de alta performance. A escolha dessas geometrias – chapa e fio – possibilita avaliar a aplicabilidade do revestimento de Cu-NTCPM em diferentes substratos, permitindo uma análise comparativa da adesão, morfologia e desempenho elétrico do nanocompósito em superfícies de interesse prático para a engenharia elétrica e de materiais.

Então, neste capítulo estão descritos as etapas e procedimentos realizados na obtenção do revestimento de Cu-NTCPM em chapas de Al Liga 3003, fios de Al Liga 1350 e no cabo de Al composto por fios de Al Liga 1350 e alma de aço através das técnicas de anodização e eletrodeposição pulsada. Nele também estão descritas as caracterizações morfológica, vibracional, estrutural e elétrica efetivadas.

3.1. Estudo preliminar: Eletrodeposição em chapas de alumínio

3.1.1. Preparação das amostras

Primeiramente, foram fabricadas cinco triplicatas não revestidas por Cu/NTCPM: uma triplicata (TC) de amostras para controle, uma triplicata (TA) para analisar os parâmetros de anodização, e três triplicatas (T1, T2 e T3) para as execuções das experiências, em três grupos diferentes, com a técnica de eletrodeposição por corrente pulsada. As chapas de Al pertencentes a elas tinham dimensões de 3 cm x 4 cm, espessura de 1 mm e aproximadamente 1,20 g de massa (Figura 20).

Figura 20 - Medição de massa da amostra em chapa de Al liga 3003 através de uma balança de alta precisão



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nota: a fotografia foi capturada em 2023

Na Tabela 1 estão descritos os dados de limite de composição química do Al Liga 3003.

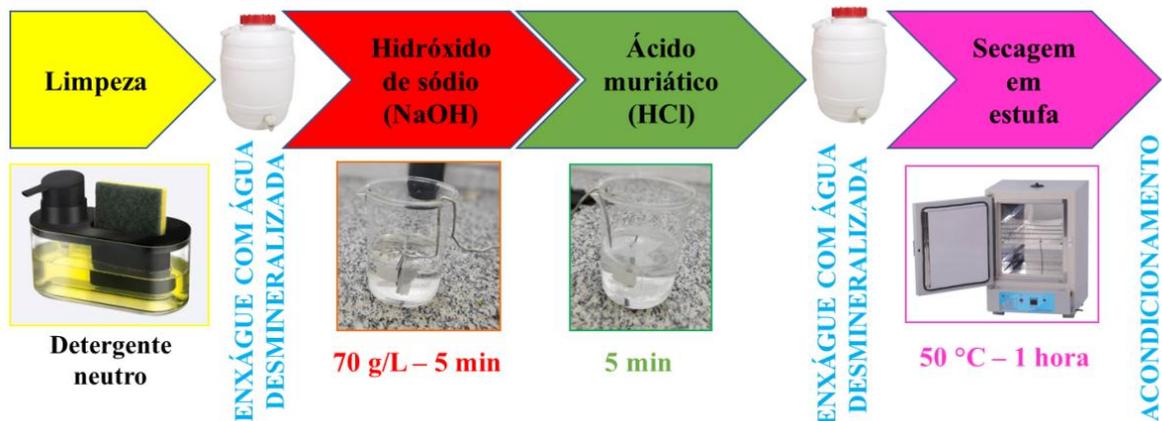
Tabela 1 - Limites de composição química da liga de Al 3003

Componente	Si	Fe	Cu	Mn	Zi	outros	Al
Limites de composição química (%)	0,6	0,7	0,05 a 0,2	1 a 1,5	0,1	0,15	Restante

Fonte: Adaptado de *United aluminum* (2023)

As triplicatas foram preparadas seguindo esta sequência: limpeza com detergente líquido neutro e esponja; mergulho em hidróxido de sódio (NaOH) por cinco minutos com proporção de 70 g/L; enxágue com água desmineralizada; mergulho em ácido muriático (HCl) por 5 min; enxágue com água desmineralizada; secagem em estufa por uma hora a 50 °C, e acondicionamento. Essa sequência está ilustrada na Figura 21.

Figura 21 – Fluxograma de preparação das amostras em chapa de Al liga 3003

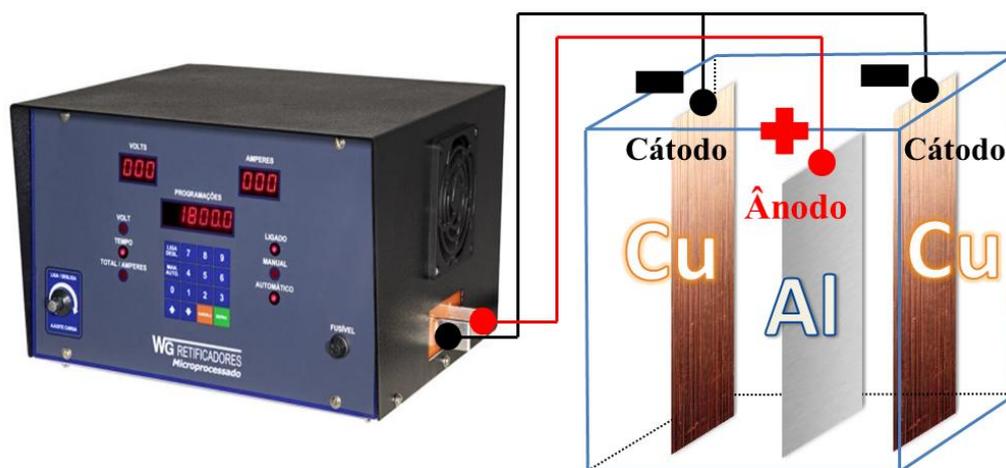


Fonte: elaborado pelo próprio autor (2023)

3.1.2. Anodização

Um retificador automático microprocessado WG V pulsante de onda quadrada foi utilizado como fonte alimentação na etapa de anodização. Ele possui alimentação de 220 Vca bifásica, voltagem de saída de 12 Vcc, ajuste de frequência, de corrente e de pulso, além de temporizador digital. Na Figura 22 está ilustrado o esquema de ligação para o retificador automático microprocessado WG V pulsante de onda quadrada e a célula de anodização aonde duas chapas de Cu foram utilizadas como contraeletrodos e conectadas no polo negativo da fonte de corrente pulsada, e a amostra de Al que está configurada como o eletrodo de trabalho (ânodo) no positivo da fonte. Assim, mergulhadas em ácido sulfúrico (H_2SO_4) no *Becker* com concentração em 100%.

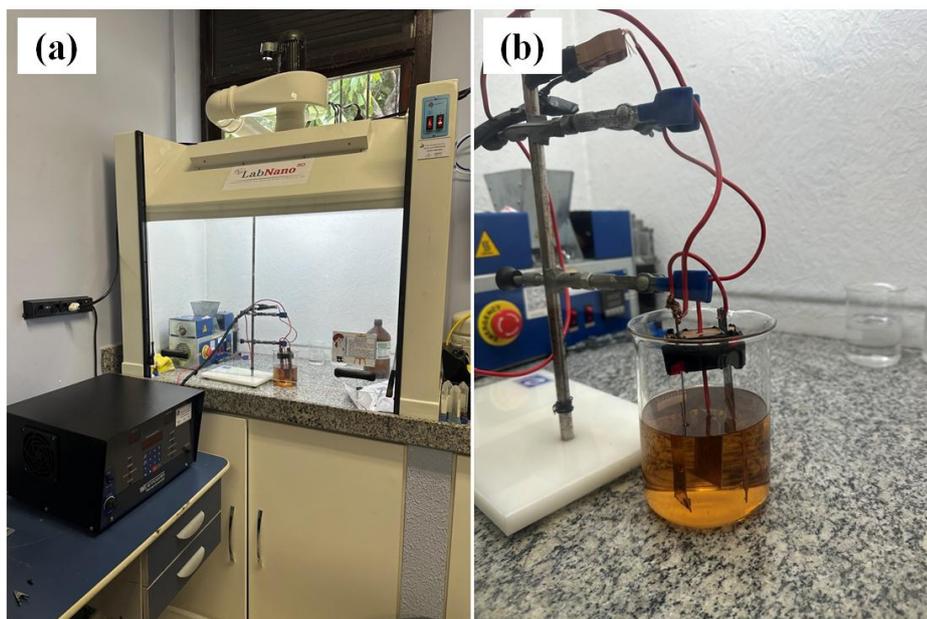
Figura 22 - Esquema de ligação para o retificador automático microprocessado WG V pulsante de onda quadrada e a célula de anodização



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2025)

Além do mais, o H_2SO_4 é uma substância química altamente corrosiva e perigosa que precisa ser manuseada de forma segura para prevenir acidentes e proteger a saúde dos envolvidos. Nesse contexto, o uso adequado de equipamentos de proteção como luvas de borracha, botas, óculos de proteção, máscaras e roupas próprias são de extrema importância para a realização dessa etapa. Em vista disso, todos esses cuidados foram adotados na sua execução, além de ser realizada em capela com sistema de ventilação adequado (Figura 23).

Figura 23 - (a) e (b) Anodização da chapa de Al 3003 realizada na capela



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nota: as fotografias foram capturadas em 2023

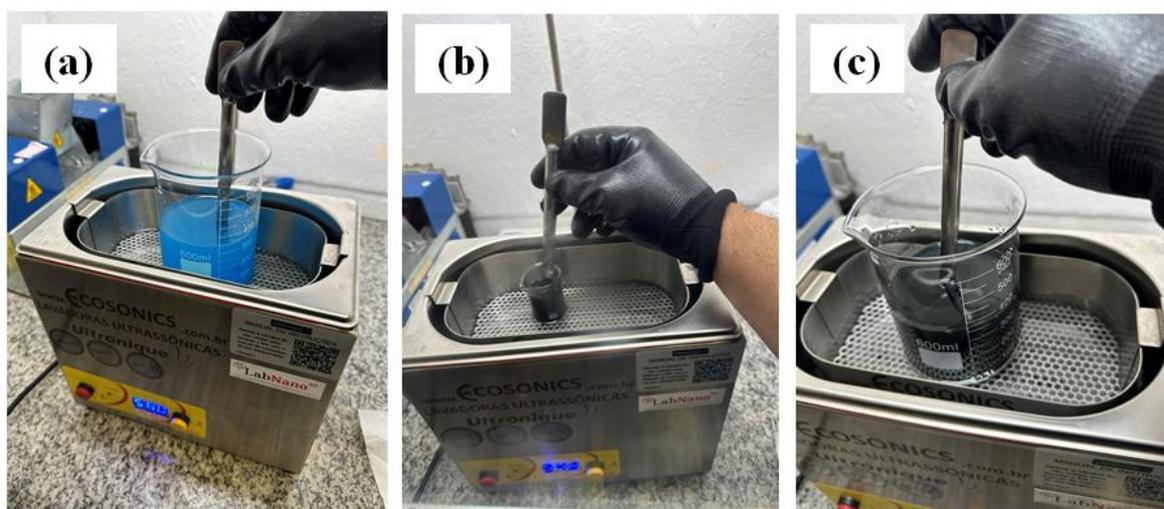
3.1.3. Eletrodeposição

Neste estudo, a escolha da eletrodeposição por corrente pulsada, em detrimento da corrente contínua convencional, fundamenta-se nas vantagens que essa técnica oferece, especialmente na formação de revestimentos nanoestruturados mais uniformes e aderentes. A corrente pulsada permite um controle mais preciso da cinética eletroquímica do processo, alternando períodos de deposição e repouso que favorecem a nucleação homogênea de grãos finos, minimizam a formação de tensões internas e reduzem a incorporação de defeitos estruturais e rugosidade na camada depositada. Dessa forma, a aplicação da corrente pulsada mostra-se estratégica para o desenvolvimento de um revestimento condutor mais eficiente e aderente sobre substratos de Al.

Para a etapa de eletrodeposição de Cu-NTCPM na chapa de Al anodizada foi feito primeiramente o preparo da solução eletrolítica. Rodrigues *et al.* (2023), em experiências realizadas no grupo de pesquisa do Laboratório de Nanoestruturação 3D (LabNano3D) da Universidade Federal do Pará com eletrodeposição por corrente contínua de Cu-NTCPM em fios de Al 1350, utilizou sulfato de Cu (CuSO_4) com concentração de 2 mg/mL sob agitação magnética. Os NTCPM foram dispersos em Dimetilformamida-N, N (DMF – $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) na proporção 20:1 (em volume) com auxílio de banho de ultrassônico por 24 h.

Assim, nesta pesquisa foram realizados três passos: a mistura de Sulfato de Cobre Pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água desmineralizada com a proporção de 2g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para cada 15 mL de água desmineralizada de acordo com Figura 24(a); a dispersão dos NTCPM funcionalizados utilizando DMF na proporção de 0,5 mL de DMF para cada 20 mg de NTCPM e o álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) como mostrado na Figura 24(b); por fim, a mistura das soluções obtidas nos passos anteriores por um período mínimo de 24 h, Figura 24(c). Dessa maneira, em todos os passos as soluções foram agitadas manualmente com a ajuda de uma banheira ultrassônica compacta *Ultronique* da fabricante *Eco-sonics*. Os NTCPM funcionalizados foram adquiridos do Laboratório de Nanoestruturação 3D, provenientes do 2º Lote FAPESPA-NTCPM-COOH, com pureza > 95%, comprimento de 1-10 μm e diâmetro externo de 10-30 nm.

Figura 24 - (a) Mistura da solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com a ajuda da banheira ultrassônica, (b) Dispersão dos NTCPM e (c) Solução eletrolítica final para a eletrodeposição com a mistura das soluções obtidas em (a) e (b)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

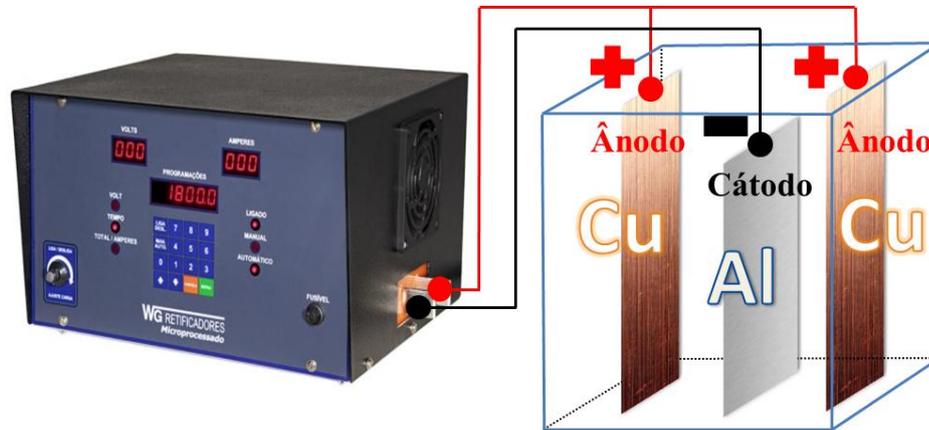
Nota: as fotografias foram capturadas em 2023

Após o preparo da solução foi iniciada a eletrodeposição dentro da capela com a ajuda da banheira ultrassônica, utilizando o retificador automático pulsante como fonte. Rodrigues *et al.* (2023), no processo de eletrodeposição por corrente contínua utilizou como parâmetros correntes elétricas de 1,2; 1,5 e 1,8 A e tensão de 10 V. Neste trabalho, o diferencial da pesquisa está na utilização da corrente pulsada em substituição a contínua, buscando uma melhora na qualidade do revestimento. Em vista disso, como parâmetros, a fonte pulsante foi configurada em 2 A, 10 V, e γ de 80%.

Na Figura 25 está ilustrado o esquema de ligação para o retificador automático microprocessado WG V pulsante de onda quadrada e a célula eletrolítica de eletrodeposição aonde duas chapas de Cu foram conectadas no positivo (ânodo) da fonte de corrente pulsada,

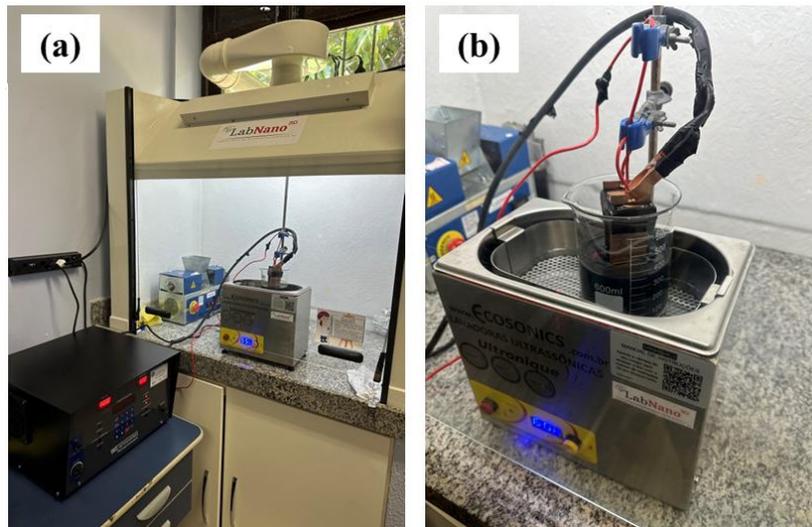
e a amostra de Al no negativo (cátodo). E, na Figura 26 temos o experimento de eletrodeposição por corrente pulsada realizado na capela.

Figura 25 - Esquema de ligação para o retificador automático microprocessado WG V pulsante de onda quadrada e a célula eletrolítica de eletrodeposição



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2025)

Figura 26 – (a) e (b) Experimento de eletrodeposição de Cu-NTCPM por corrente pulsada realizado na capela



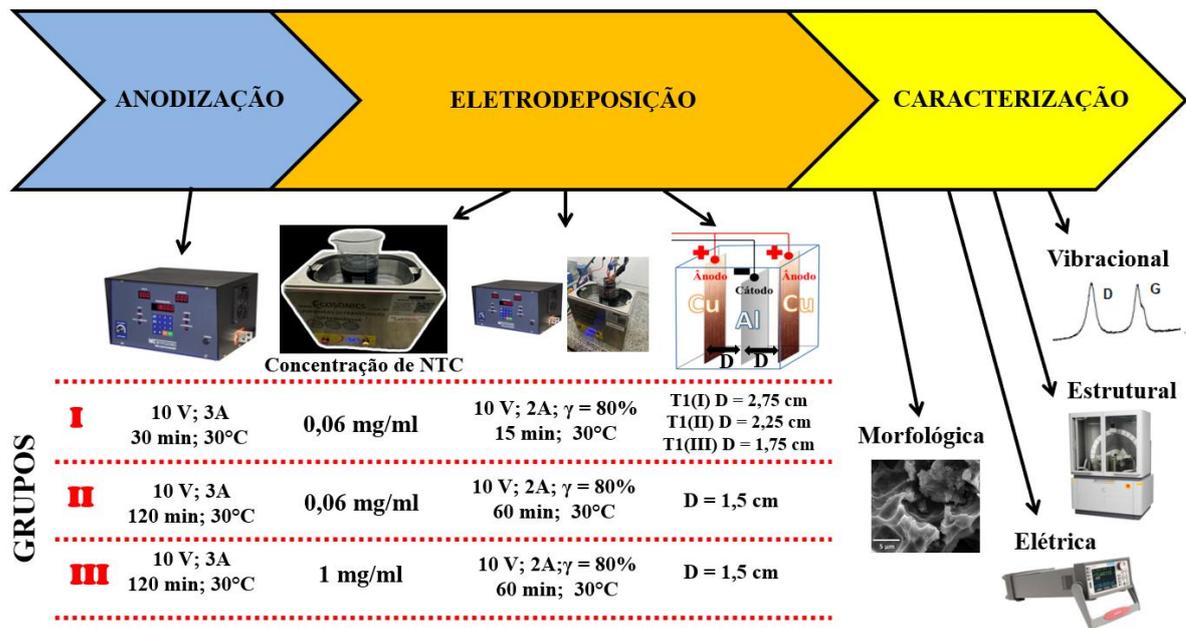
Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nota: as fotografias foram capturadas em 2023

3.1.4. Parâmetros do processo

Na investigação dos parâmetros mais adequados para realizar a eletrodeposição foram realizados três grupos de experimentos com a tentativa de melhora do revestimento de Cu-NTCPM nas chapas de Al 3003. A Figura 27 ilustra um fluxograma dos experimentos realizados juntamente com seus parâmetros.

Figura 27 - Fluxograma com a sequência de experiências, grupos e parâmetros utilizados na anodização, eletrodeposição e caracterização das chapas de Al 3003 revestidas por Cu-NTCPM

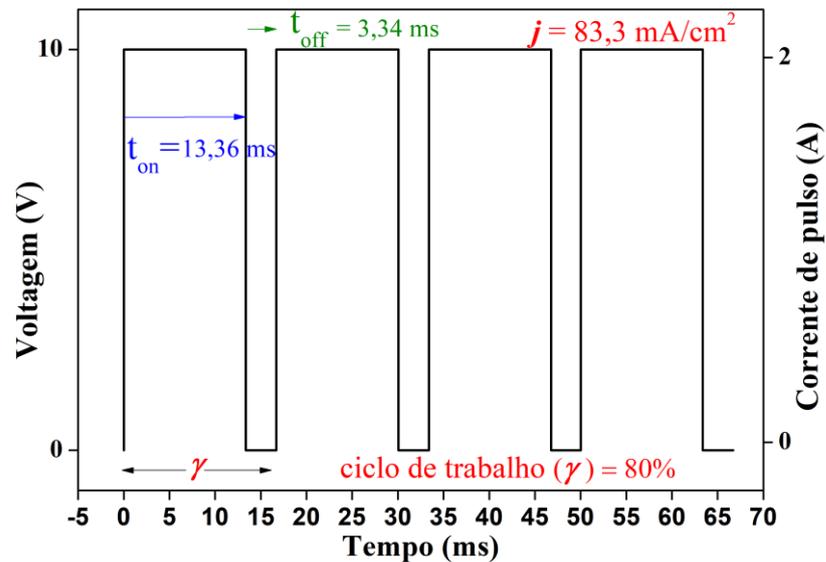


Fonte: elaborado pelo próprio autor

No GRUPO I, com o auxílio da fonte de corrente pulsada, as chapas de Al foram anodizadas utilizando 10 V, 3 A e γ de 80% durante 30 min; os NTCPM e o Cu foram eletrodepositados no substrato com a fonte configurada em 10 V, 2,0 A e γ de 80% durante 15 min, a concentração de NTCPM utilizada foi de 0,06 mg para cada mL de solução eletrolítica. Além disso, foram utilizadas três configurações de distância entre as chapas de Cu e o substrato de Al (2,75 cm; 2,25 cm e 1,5 cm). No GRUPO II foi alterado o tempo de anodização para 2h utilizando uma corrente contínua. O tempo de eletrodeposição foi para 1h de duração utilizando a distância de 1,5 cm entre os eletrodos. Já no GRUPO III, foram mantidos os parâmetros de anodização e eletrodeposição exceto a concentração de NTCPM na solução eletrolítica que foi aumentada para 1 mg/mL com o intuito de revestir o substrato com um percentual maior do nanocompósito de Cu-NTCPM. Então, foram realizadas caracterizações morfológica, vibracional, estrutural e elétrica e seus resultados comparados e mostrados na seção posterior de resultados.

A Figura 28 está mostrando um gráfico exemplificando a dinâmica do ciclo de trabalho γ da aplicação de corrente pulsada na eletrodeposição de Cu-NTCPM aonde o $t_{on} = 13,36$ ms e o $t_{off} = 3,34$ ms, assim $\gamma = 80\%$. Considerando a área superficial do eletrodo de trabalho de 24 cm² e a corrente de 2,0 A, a densidade de corrente (j) aplicada no processo é igual a 83,3 mA/cm².

Figura 28 - Gráfico mostrando a dinâmica do ciclo de trabalho (γ) da aplicação de corrente pulsada na eletrodeposição de Cu-NTCPM em placas de Al 3003 aonde o $t_{on} = 13,36$ ms e o $t_{off} = 3,34$ ms



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Na Tabela 2 estão quantificados dados sobre a eletrodeposição e os produtos que compõe o banho eletrolítico utilizado.

Tabela 2 - Composição do banho eletrolítico, tempo de eletrodeposição e rendimentos dos produtos.

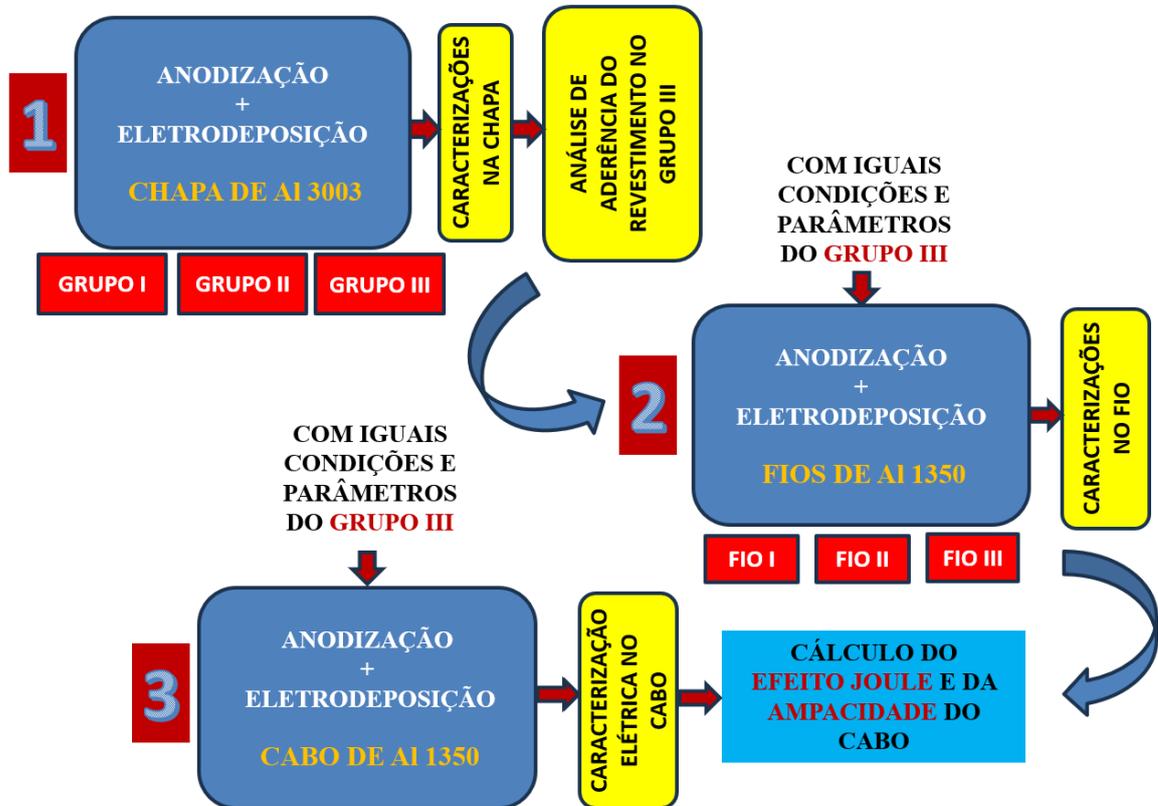
GRUPOS	Volume da reação (mL)	NTCPM (mg)	Tempo de eletrodeposição (min)	Temperatura de secagem (°C)	NTCPM (%p)
I	400	25	15	50	0,02
II	400	25	60	50	0,02
III	200	200	60	50	0,16

Fonte: elaborado pelo próprio autor

3.2. Eletrodeposição em fios e no cabo de alumínio

Assim, após os experimentos realizados nas chapas de Al 3003, ao obter parâmetros otimizados de anodização e eletrodeposição pulsada foi dada continuidade à pesquisa revestindo o nanocompósito Cu-NTCPM em fios de Al 1350 utilizando os mesmos parâmetros e condições do GRUPO III. Da mesma forma, o experimento foi reproduzido em um cabo condutor composto por fios de Al 1350. Um fluxograma com essas etapas está sendo mostrado na Figura 29.

Figura 29 - Fluxograma com as etapas de anodização, eletrodeposição e caracterizações realizadas nas chapas de Al 3003 (1), fios de Al 1350 (2) e no cabo condutor composto por fios de Al 1350 e alma de aço zincado (3)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

3.2.1. Preparação das amostras

Uma triplicata de amostras de fios de Al 1350 foi preparada, cada amostra com 1 m de comprimento e diâmetro de 3,27 mm. Elas foram preparadas seguindo a mesma sequência de limpeza, ataque químico, secagem e acondicionamento descritos no item 3.1.1.

Na Tabela 3 estão descritos os dados de limite de composição química da liga de Al 1350.

Tabela 3 - Limite de composição química da liga de Al 1350

Componente	Si	Fe	Cu	Cr	Zn	Mn	Zn	Outros	Al Min
Limites de composição química (%)	0,1	0,4	0,05	0,01	0,05	0,05	0,05	0,10	Restante

Fonte: Adaptado de *United aluminum* (2025)

3.2.2. Anodização

Na anodização dos fios de Al, assim como no cabo de Al foi utilizada a fonte WG V pulsante utilizando 100% do ciclo de trabalho, 10 V e 3 A durante o período de 2 h. Duas chapas de Cu foram utilizadas como contraeletrodos e conectadas no polo negativo da fonte. Os contraeletrodos e o fio de Al foram mergulhados em H_2SO_4 com concentração em 100% como mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Anodização do fio de Al 1350



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nota: as fotografias foram capturadas em 2025

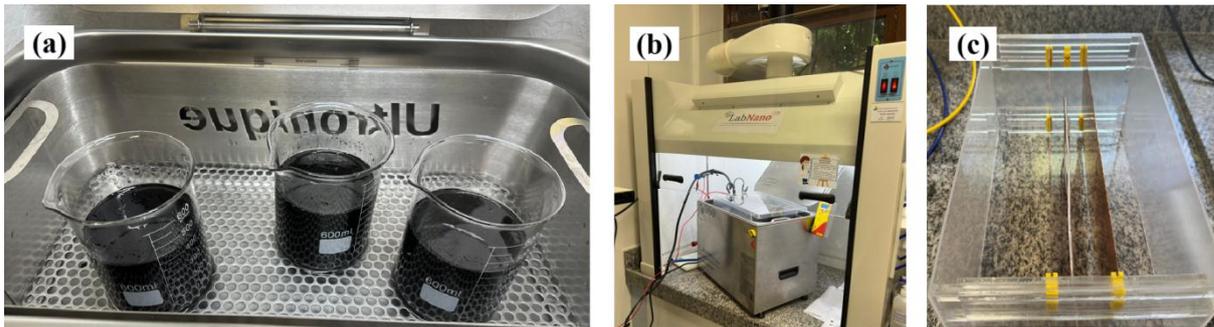
3.2.3. Eletrodeposição otimizada

Na eletrodeposição de Cu-NTCPM nos fios de Al anodizado foi realizado o preparo da solução eletrolítica com as mesmas concentrações otimizadas utilizadas no GRUPO III de eletrodeposição nas chapas de Al. O Sulfato de Cobre Pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) foi dissolvido em água desmineralizada com a proporção de 1g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ para cada 7,5 mL de água desmineralizada. Na dispersão dos NTCPM funcionalizados foi feita a mistura de DMF na proporção de 0,5 mL para cada 20 mg de NTCPM com 200 mL álcool isopropílico (C_3H_8O) e água desmineralizada como mostrado na Figura 31.

Os NTCPM funcionalizados foram adquiridos do Laboratório de Nanoestruturação 3D, provenientes do 2º Lote FAPESPA-NTCPM-COOH, com pureza > 95%, comprimento de 1-10 μm e diâmetro externo de 10-30 nm, o mesmo tipo utilizado na eletrodeposição das chapas de Al. A Figura 31 (b) mostra a eletrodeposição realizada dentro da capela com o auxílio de uma lavadora ultrassônica profissional *Ultronique* da fabricante Eco-sonics. Para ser utilizada como recipiente da solução eletrolítica final foi projetada uma cuba eletrolítica

(Figura 31c) com dimensões de 35 cm (comprimento) x 23 cm (largura) x 17 cm (altura) (Figura 31 (c)), possuindo um trilho de acrílico e encaixes impressos 3D em Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) para o manuseio dos eletrodos de cobre e do fio de Al. O espaçamento aplicado entre os eletrodos e o fio de Al foi de 1,5 cm. Ademais, o tempo de eletrodeposição teve a duração de 1 h com a fonte de tensão pulsante configurada com $\gamma = 80\%$, 2 A e 10 V.

Figura 31 - (a) Dispersão do NTCPM e (b) eletrodeposição pulsada (realizadas em capela com o auxílio da banheira ultrassônica); e (c) cuba eletrolítica



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nota: fotografias capturadas em 2025

Na Tabela 4 estão quantificados dados sobre a eletrodeposição e os produtos que compõe o banho eletrolítico utilizado.

Tabela 4 - Composição do banho eletrolítico, tempo de eletrodeposição e rendimentos dos produtos.

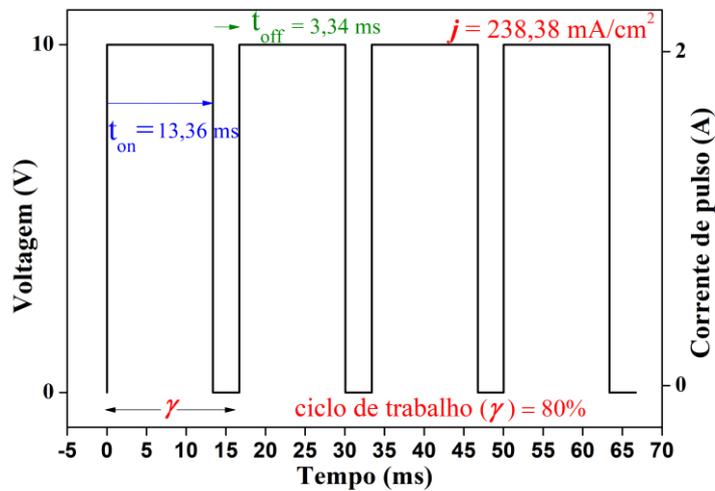
Volume da reação (mL)	NTCPM (mg)	Tempo de eletrodeposição (min)	Temperatura de secagem (°C)	NTCPM (%p)
9258	9258	60	90	0,16

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nota: os dados foram coletados em 2025

Além de tudo, a dinâmica do γ da aplicação de corrente pulsada na eletrodeposição está ilustrada conforme sendo que o valor atualizado da densidade de corrente j é de 238,38 mA/mm².

Figura 32 - Gráfico mostrando a dinâmica do γ da aplicação de corrente pulsada na eletrodeposição de Cu-NTCPM em fios de Al 1350 aonde o $t_{on} = 13,36$ ms e o $t_{off} = 3,34$ ms



Fonte: elaborado pelo próprio autor

3.3. Técnicas de caracterização

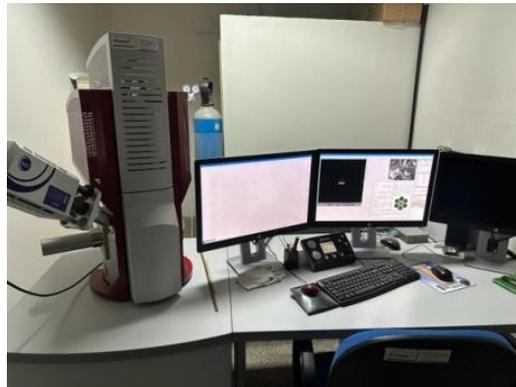
3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica refere-se ao estudo e à análise das características externas e estruturas físicas, visando entender a forma, tamanho, distribuição e outras propriedades geométricas das estruturas constituintes dos materiais. A morfologia descreve a estrutura e a forma em escalas macroscópicas até microscópicas. Para realizar a caracterização morfológica podem-se utilizar várias técnicas e instrumentos de análise. Uma das técnicas mais famosas e utilizadas é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inquestionavelmente, a MEV é uma técnica de microscopia eletrônica vastamente utilizada por ser muito versátil. Ela é capaz de adquirir vários modos de imagem e de ter facilidade na preparação da amostra. Para a MEV, o tamanho da amostra não é uma limitação, dessa forma ela é uma técnica avançada de microscopia que permite adquirir imagens de alta resolução da superfície dela (Askeland; Wright, 2019).

Assim, para a obtenção das imagens MEV foram utilizados dois laboratórios distintos. O Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi e o Laboratório Multiusuário de Microscopia e Litografia (LMMiLiE) do programa de pós-graduação de Física (PPGF) na Universidade Federal do Pará (UFPA), campus Guamá. No museu utilizou-se um MEV da TESCAN MIRA3 (Figura 33),

com canhão de elétrons tipo FEG. As amostras foram montadas em suportes de Al com 12 mm de diâmetro, através de fita adesiva dupla face de C. Em seguida, a fim de se tornarem condutivas, foram metalizadas com ouro (Au) por 2 h e 30 min, o que deposita sobre a amostra uma película com espessura média de 15 nm. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários (SE), utilizando-se aceleração de voltagem de entre 5 e 15 kV e distâncias de trabalho de 5 a 15 mm. As análises por *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) foram obtidas com aceleração de voltagem de 15 kV, empregando-se um detector Oxford X-act e software Oxford AZtecOne.

Figura 33 - Microscópio eletrônico TESCAN MIRA3

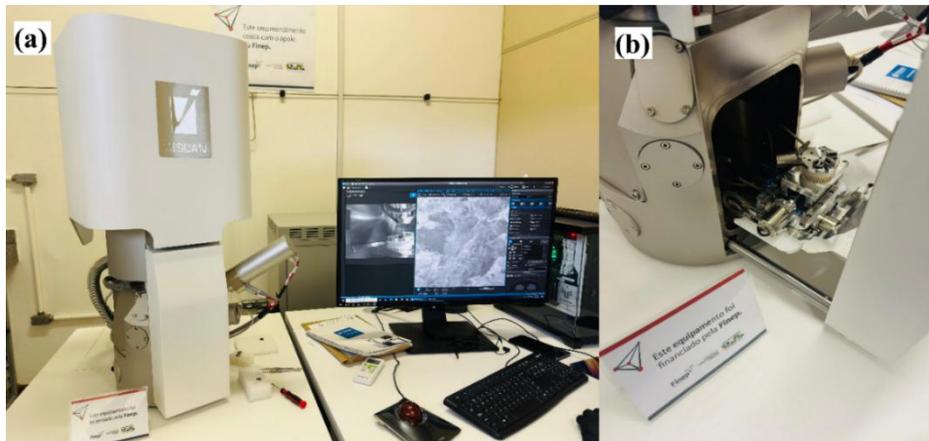


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nota: fotografia capturada em 2023

Já, no LMMiLiE foi utilizado um MEV de 4ª geração MIRA da TESCAN (Figura 34) com a fonte de emissão de elétrons da FEG *Schottky* que combina imagens MEV e análise da composição elementar ao vivo em uma única janela do *software Essence™* da TESCAN. Essa combinação simplifica significativamente a aquisição de dados morfológicos e elementares da amostra.

Figura 34 - Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN MIRA de 4º Geração em (a) e (b)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

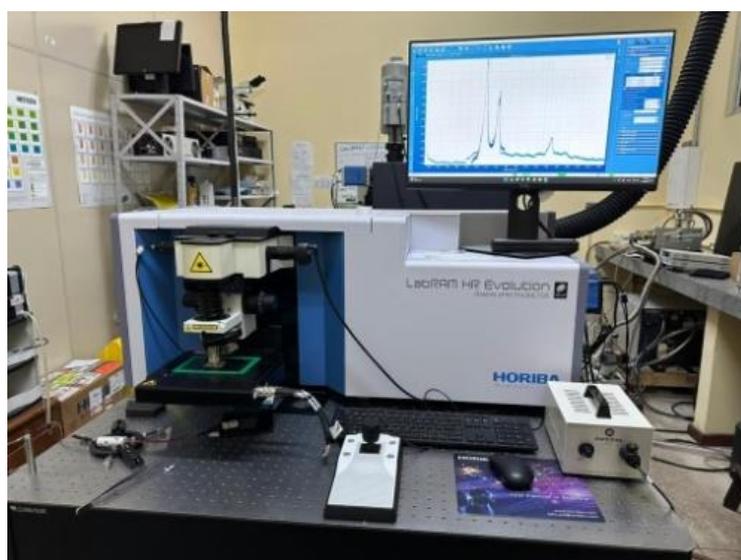
Nota: fotografia capturada em 2025

3.3.2. Espectroscopia Raman

A caracterização vibracional estuda as vibrações moleculares e atômicas dos materiais, fornecendo informações sobre ligações químicas e estrutura molecular. Pode-se citar a espectroscopia Raman como uma das técnicas mais importantes na caracterização de materiais nanoestruturados compostos por NTC. Inclusive, é uma técnica muito conhecida por caracterizar diferentes tipos de materiais de C (Dresselhaus *et al.*, 1996). Através dela podem-se obter informações sobre as vibrações moleculares e estrutura cristalina de um material. De acordo com Rao *et al.* (1997), assim, a espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para analisar propriedades eletrônicas e suas mudanças, devido suas transições de densidade eletrônica e modos vibracionais.

Para realizar a caracterizações com espectroscopia Raman foi utilizado o *Confocal Raman Microscope LabRAM HR Evolution* da marca HORIBA France SAS, localizado no laboratório de espectroscopia vibracional e altas pressões (LEVAP) do programa de pós-graduação de Física (PPGF) na Universidade Federal do Pará (UFPA), campus Guamá (Figura 35). Nas chapas de Al 3003 foi utilizada a linha de laser vermelha com comprimento de onda de 633 nm, lente objetiva de 100x, duas acumulações e faixas de 1200 a 2800 cm^{-1} . Na caracterização dos fios de Al 1350, não somente foi utilizada a linha de laser vermelha, como também a linha de laser verde com 532 nm de comprimento de onda.

Figura 35 - Confocal Raman Microscope LabRAM HR Evolution



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nota: fotografia capturada em 2023

3.3.3. Difração de Raios X.

A DRX é uma ferramenta fundamental para analisar a estrutura cristalina dos materiais. Quando raios X incidem em um cristal, eles interagem com os átomos do cristal e são dispersos em várias direções, esse espalhamento é influenciado pelo tipo de rede cristalina. Conseqüentemente, a difração resulta na formação de padrões característicos de picos no difratograma representando as reflexões dos raios X pela rede cristalina. Para isso acontecer, um feixe de raios X de um só comprimento de onda, com a mesma grandeza das distâncias atômicas de um material, deve incidir sobre ele. Uma considerável parte da radiação dispersa por um átomo se anula devido aos efeitos de interferência entre diferentes átomos do material. Porém, quando os raios X atingem determinados planos cristalográficos em ângulos específicos, existe a interferência construtiva em vez de seu cancelamento. Além do mais, os raios X são difratados quando satisfazem a lei de Bragg:

$$\sin(\theta) = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (3.1)$$

Na qual o ângulo θ é equivalente à metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original do feixe, λ é o comprimento de onda dos raios X e d_{hkl} é a distância interplanar dos planos atômicos paralelos (Askeland; Wright, 2019).

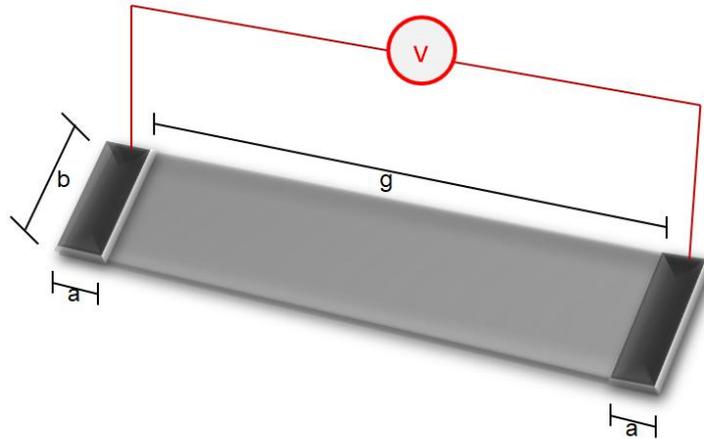
As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA. As medidas foram realizadas em um difratômetro de feixe divergente, modelo *Empyream da PANalytical*, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico selado de Co ($K\alpha_1=1,78901 \text{ \AA}$). A aquisição de dados foi realizada utilizando o software *PANalytical XPert Data Collector*. As condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA; faixa de varredura de 20,013 a 139,977 $^{\circ}2\theta$; tamanho de passo de 0,026 $^{\circ}2\theta$ com 56,865 s de tempo/passos no modo de varredura contínuo; tamanho da fenda divergente de 0,109 $^{\circ}$; 10 mm de tamanho irradiado da amostra; temperatura de medição de 25 $^{\circ}C$; raio do goniômetro de 240 mm e 100 mm de distância do foco da fenda divergente.

3.3.4. Caracterização elétrica

Para analisar σ de um material, a capacidade do material de transportar corrente elétrica, pode-se medir primeiramente a resistência elétrica (R) dele e posteriormente obter as

informações sobre ρ e σ . Em superfícies planas é necessário medir a resistência de superfície (R_s) podendo ser utilizada a norma internacional *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D257-07 como referência na qual se obtém a resistividade elétrica superficial (ρ_s) e a condutividade elétrica superficial (σ_s) conforme a Figura 36.

Figura 36 – Configuração da fonte para as medidas de R_s



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2023)

Logo,

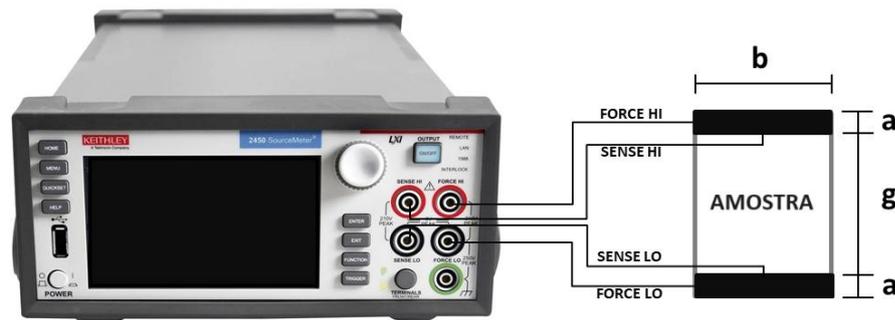
$$\rho_s = \frac{2(a + b + 2g) R_s}{g} \quad (3.2)$$

Por conseguinte, a ampacidade é a capacidade máxima de corrente que um condutor pode transportar antes de atingir uma temperatura crítica. Em resumo, ρ influencia diretamente a resistência do condutor, que, por sua vez, afeta a ampacidade do condutor. Aliás, σ é o inverso de ρ e fornece uma medida direta da capacidade do material de conduzir corrente elétrica. O aumento de σ geralmente leva a uma diminuição em R_s , portanto, pode aumentar a ampacidade do condutor. Podemos definir σ como o inverso de ρ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.3)$$

Dessa maneira, para medir a R_s da chapa de Al e calcular ρ_s e σ_s foi utilizada a técnica ponte de Kelvin de quatro pontas com o auxílio da norma internacional ASTM D257. Medidas de R_s para cada amostra da triplicata foram coletadas utilizando um instrumento de unidade de medida de fonte (SMU), do inglês *Source Measure Unit – SourceMeter 2450 – KEITHLEY* de acordo com o esquema de ligação mostrado na Figura 37.

Figura 37 - Esquema de ligação para medidas de resistência superficial na chapa de Al 3003 com o SMU *SourceMeter 2450 – KEITHLEY*



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2024)

De outra maneira, nos ensaios de resistividade elétrica em fios de alumínio-liga usados como condutores sólidos ou componentes de cabos para linhas aéreas é utilizada a seguinte norma: NBR05285 – Fios de alumínio-liga, nus, de seção circular, para fins elétricos, foi utilizada também a norma internacional ASTM B193 – *Standard Test Method for Resistivity of Electrical Conductor Materials*. Nelas, diferentemente dos cálculos de superfície, é considerada a área transversal do material para os cálculos de ρ . De acordo com o Sistema Internacional de Unidades (S.I.), a unidade de medida de ρ para esse tipo de material é representada por $\Omega \cdot m$ enquanto a unidade de medida de σ é representada como Siemens por metro (S/m). Então, para medir as resistências R nos fios de Al 1350 e no cabo condutor composto por fios Al 1350 foi utilizado um Micro-ohmímetro Digital Instrum 10 A, que por sua vez também utiliza técnica ponte de Kelvin para suas medidas (Figura 38).

Figura 38 - Micro-ohmímetro Digital Instrum 10 A



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2025)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são expostos os resultados alcançados sob a perspectiva das análises de morfologia do revestimento com MEV-FEG, vibracional por meio da espectroscopia Raman, análise estrutural com DRX e elétrica com a ponte Kelvin, cujo foram obtidos do material fabricado na eletrodeposição pulsada de Cu-NTCPM em chapas de Al liga 3003, em fios de Al liga 1350 e no cabo de Al.

4.1. Eletrodeposição em chapas de Al liga 3003

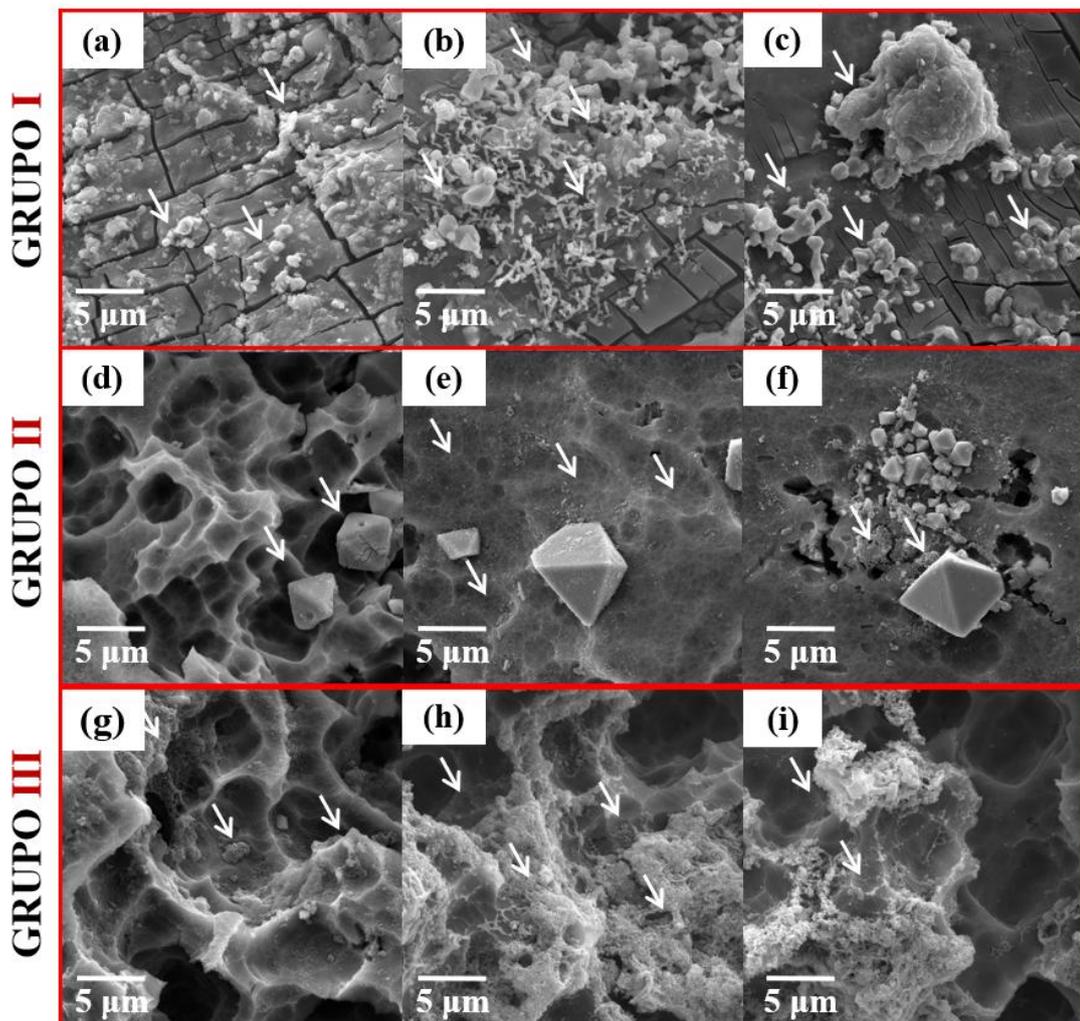
A nomenclatura das amostras em chapa de Al revestidas por Cu-NTCPM será padronizada sendo designadas como Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3), respectivamente, referentes a eletrodeposição nos GRUPOS I, II e III. Também, considera-se TC como a amostra de controle não revestida. Assim, nesta seção serão mostradas as análises da morfologia do revestimento, vibracional, estrutural e elétrica, assim como uma análise de aderência do nanocompósito.

4.1.1. Morfologia do revestimento

Partindo de uma visão geral, na Figura 39 são ilustrados e comparados os resultados obtidos das micrografias MEV-FEG nos GRUPOS I, II e III. Dessa forma, as amostras correspondentes ao GRUPO I revelaram uma dispersão não uniforme do nanocompósito Cu-NTCPM na superfície, caracterizada pela inserção do nanocompósito dentro da camada de Al_2O_3 em pequenas concentrações. Também foi possível observar a presença de NTCPM cercados pelo Cu depositado (Figura 39(a) e Figura 39(b)) Além disso, a presença de *clusters* foi observada nas áreas depositadas (Figura 39(c)). A presença de *clusters* pode ser atribuída a fenômenos de aglomeração durante o processo de eletrodeposição, influenciados por fatores como a concentração de NTCPM na solução e as condições eletroquímicas. No GRUPO II, caracterizado pelo aumento do tempo de anodização, foi evidenciada alta porosidade, onde a matriz de Al foi significativamente afetada pelo campo elétrico na camada anódica (Figura 39(d)). Além disso, embriões por nucleação de poros de diferentes tamanhos foram observadas (Figura 39(e)), e a presença de hábitos cristalinos octaédricos do elemento Cu (Figura 39(d–f)) de forma que, a adesão de nanocompósitos aglomerados de Cu- NTCPM próximos aos cristais pôde ser verificada (Figura 39(f)). Ademais, uma exploração detalhada

das amostras no GRUPO II revelou que áreas com diâmetros de poros maiores, com média de 12,6 μm , e concavidades maiores exibiram uma tendência maior de NTCPM aderirem à superfície. Por outro lado, micrografias obtidas no GRUPO III revelaram consistentemente um revestimento uniforme na superfície do substrato anodizado, demonstrando uma distribuição homogênea do filme de revestimento composto de Cu-NTCPM; notavelmente foi obtida uma concentração mais densa de NTCPM nos poros (Figura 39(g-i)), um resultado esperado com o aumento da concentração de NTCPM na solução eletrolítica para o processo de eletrodeposição.

Figura 39 - Micrografias de amostras de Al 3003 revestidas com o nanocompósito Cu-NTCPM em diferentes grupos de experimentos: (a-c) amostras obtidas no GRUPO I mostrando a adesão do nanocompósito à camada de óxido de Al com ampliação de 9,23 k \times ; (d-f) morfologia dos poros criados durante a anodização e a presença de hábitos cristalinos de Cu em formato octaédrico (GRUPO II) com ampliação de 9,23 k \times ; (g-i) alta porosidade da região devido à ação do campo elétrico na formação da camada anódica, destacando a alta concentração de NTCPM aderidos à região na ampliação de 9,23 k \times no GRUPO III

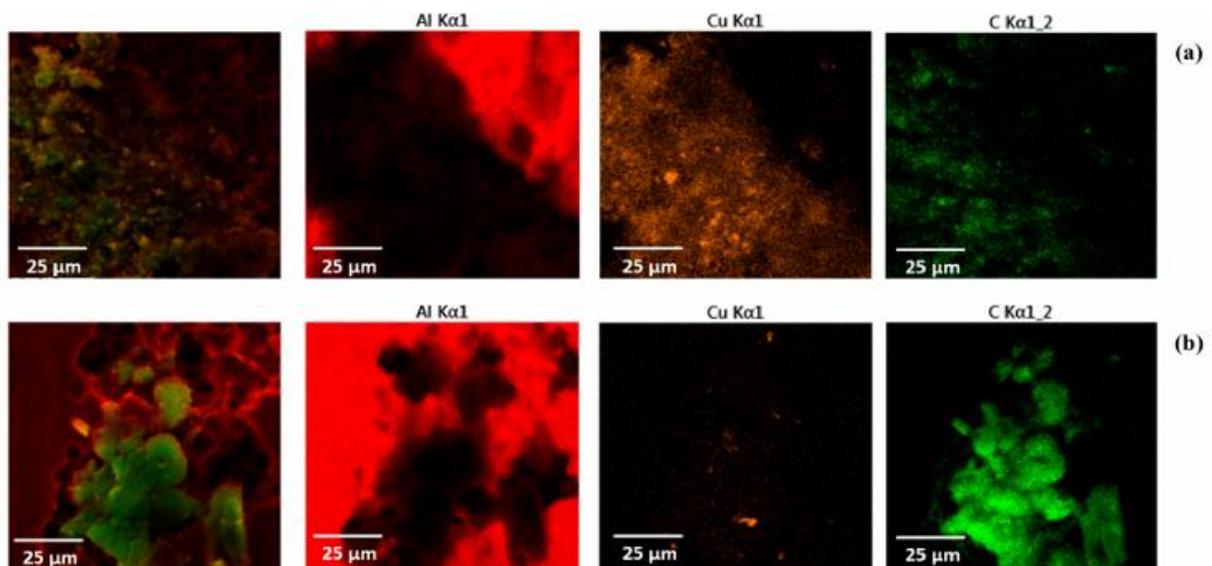


Fonte: elaborado pelo próprio autor

O mapeamento elementar EDS (Figura 40) mostra a imagem EDS em camadas e a distribuição de Al, Cu e NTCPM. A Figura 40(a) mostra a distribuição elementar do

nanocompósito Cu-NTCPM revestindo o substrato de Al no GRUPO I, enquanto a Figura 40(b) mostra a distribuição elementar no GRUPO III. Aqui, a presença de Al, Cu e NTCPM é representada pelas regiões de coloração vermelha, laranja e verde, respectivamente. Esta análise foi conduzida para investigar a distribuição de Cu e NTCPM na superfície do substrato metálico Al anodizado. Com base nos resultados do mapeamento EDS das amostras anodizadas revestidas com Cu-NTCPM nos GRUPOS I e III, uma variação significativa na composição elementar do revestimento foi observada (Figura 40).

Figura 40 - Mapeamento elementar EDS comparando o GRUPO I (a) e o GRUPO III (b)



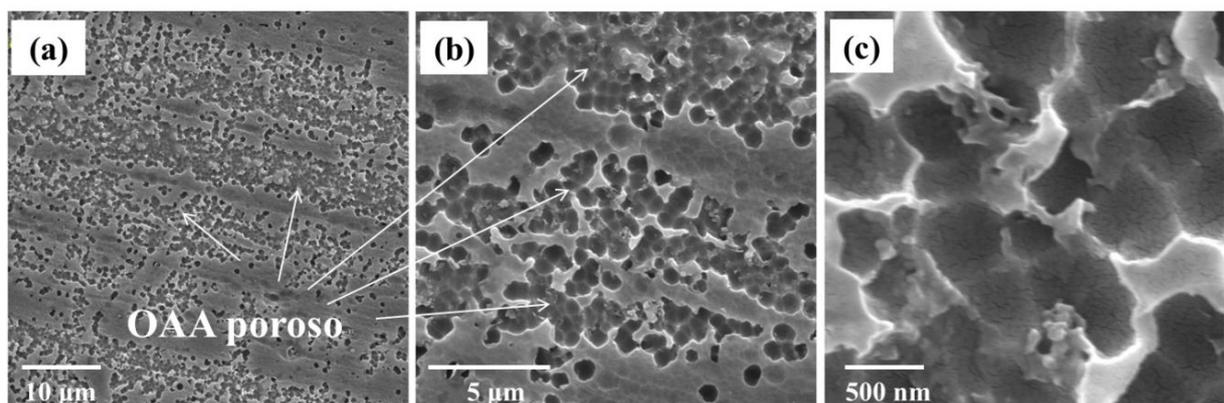
Fonte: elaborado pelo próprio autor

No GRUPO I, o mapeamento elementar EDS revelou uma presença predominante de Cu na superfície do Al anodizado. Devido à baixa concentração de NTCPM na solução de eletrodeposição, o revestimento era composto principalmente de Cu, sendo que os NTCPM exibem uma cobertura menos uniforme e mais superficial. Em contraste, no GRUPO III, a composição elementar mudou significativamente com uma concentração aumentada de NTCPM na solução de eletrodeposição. Assim, o mapeamento mostrou que o C era o elemento dominante na superfície, atribuído à presença de aglomerados de NTCPM na superfície anodizada. Portanto, é evidente que o revestimento no GRUPO III foi dominado por NTCPM, resultando em uma cobertura mais densa no substrato de Al anodizado. Comparando os dois grupos, fica claro que o processo de anodização seguido pela eletrodeposição pulsada altera não apenas a composição, mas também a morfologia do revestimento. A transição de uma superfície rica em Cu para uma dominada por NTCPM sugere mudanças estruturais que podem potencialmente melhorar as propriedades elétricas do

material. Resultados semelhantes foram relatados em Rodrigues (2023) associando o aumento σ_s com a eficácia dos revestimentos nanoestruturados de Cu e NTCPM.

Para acrescentar nas análises, vamos agora discutir de maneira mais específica as alterações morfológicas ocorridas no processo inicial de anodização e nos GRUPOS I, II e III. Com as micrografias coletadas da triplicata anodizada (TA) percebeu-se o início da nucleação de camada anódica porosa na superfície do Al o OAA, porém ao fazer uma varredura na superfície da amostra buscando áreas de interesse e analisando as próximas imagens das amostras com eletrodeposição de Cu-NTCPM foi possível verificar que não teve uniformidade de porosidade em toda superfície na chapa de Al. Os poros foram nucleados de maneira irregular na amostra o que influencia diretamente na uniformidade da eletrodeposição do Cu-NTCPM na superfície do Al. De fato, poros menores podem receber menos densidade de corrente, uma deposição mais fina, menor aderência e menor espessura de revestimento em relação a poros maiores (Lee; Park, 2014). Esperava-se que a formação da camada anódica em toda a superfície, entretanto, isso não foi possível de acordo com as micrografias. Em vista disso, foi sugerido aumentar o tempo de anodização assim como utilizar uma corrente contínua na fonte. Na Figura 41 são mostradas as micrografias da TA, sem passar pelo processo de eletrodeposição.

Figura 41 - Micrografias da TA no GRUPO I observando-se o início da nucleação da camada de OAA; (a) ampliação de 5,54 k \times e (b) ampliação de 17,3 k \times compostas por imagens mais abrangentes da área observada (c) ampliação de 92,3 k \times

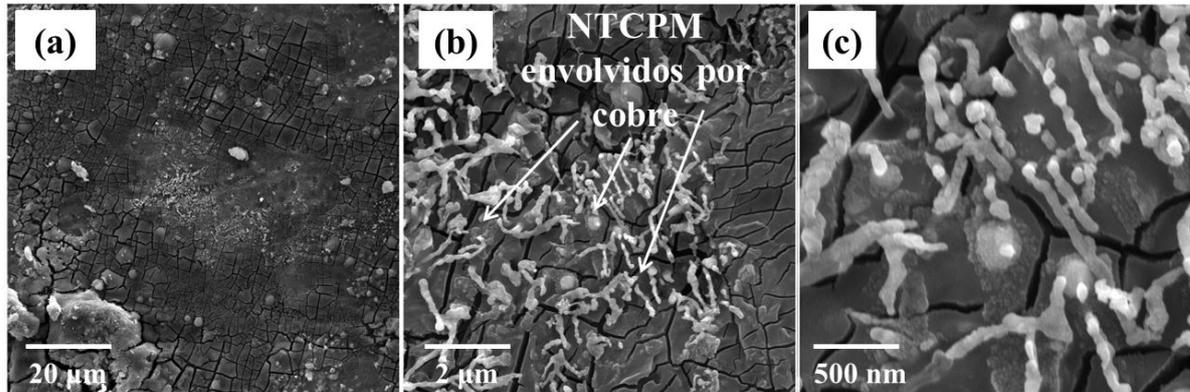


Fonte: elaborado pelo próprio autor

A Figura 42 e Figura 43 mostram as morfologias de amostras no GRUPO I com Cu-NTCPM depositados em diferentes regiões de sua superfície revelando uma dispersão não uniforme dos NTCPM na superfície caracterizada pela alta presença de aglomerados em áreas depositadas. A presença de aglomerados pode ser atribuída a fenômenos de aglutinação durante o processo de eletrodeposição, influenciados por fatores como a concentração de

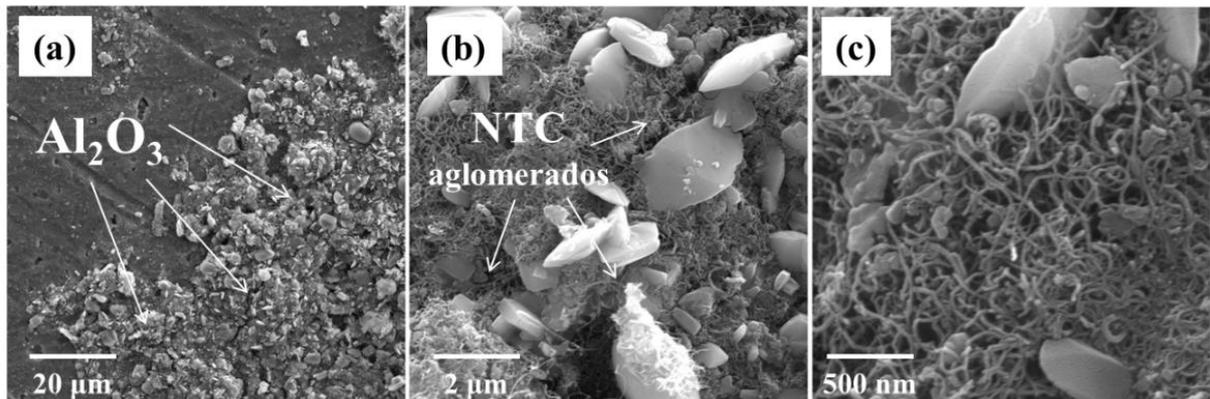
NTCPM na solução e as condições eletroquímicas. Observou-se, ainda, a presença de NTCPM envolvidos pelo Cu depositado e a formação de camada de Al_2O_3 .

Figura 42 - Micrografias do GRUPO I (a) ampliação de 2,77 k \times para uma visão mais ampla da área caracterizada (b) ampliação de 27,7 k \times e (c) ampliação de 92,4 k \times nas quais é verificada a presença de NTCPM envolvidos pelo Cu depositado



Fonte: elaborado pelo próprio autor

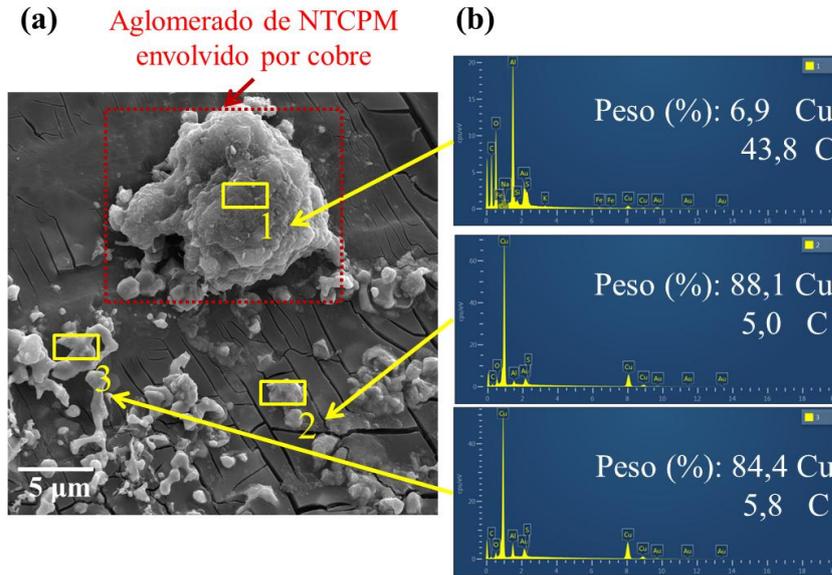
Figura 43 - Micrografias do GRUPO I (a) ampliação de 2,77 k \times mostrando a formação do Al_2O_3 (b) ampliação de 27,7 k \times na qual é possível observar a inserção do nanocompósito de Cu-NTCPM entre a camada de Al_2O_3 (c) ampliação de 92,3 k \times com a micrografia mais detalhada dos NTCPM aglomerados



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Continuando com a aplicação da técnica de Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS), procedeu-se à caracterização elementar dos compostos químicos em pontos específicos das amostras, visando analisar detalhadamente a superfície que abrange tanto o Cu depositado quanto os NTCPM. A Figura 44 ilustra, no ponto 1, uma concentração acentuada de C, indicativa de um aglomerado de NTCPM envolvido por Cu. Já nos pontos 2 e 3, observa-se uma maior concentração de Cu envolvendo o NTCPM.

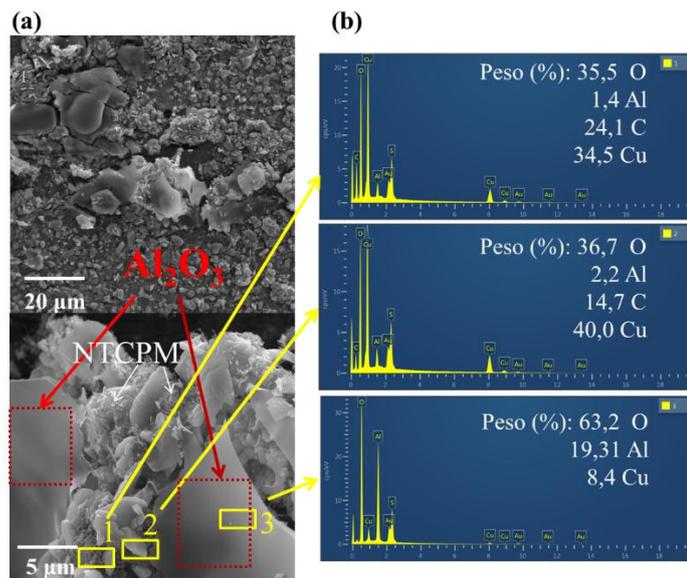
Figura 44 - (a) Micrografia do GRUPO I mostrando compostos Cu e NTCPM no substrato de Al e (b) Caracterização elemental da amostra pela técnica EDS



Fonte: elaborado pelo próprio autor

De maneira distinta, na Figura 45 torna-se evidente a incorporação do nanocompósito Cu-NTCPM dentro da camada de Al_2O_3 , o que foi confirmado pela taxa de Cu e C na análise da composição utilizando a técnica de EDS. A acusação da presença dos compostos óxido, C e Cu ratifica a coexistência desses elementos na região específica onde ocorre a interseção da camada de Al_2O_3 com o nanocompósito Cu-NTCPM.

Figura 45 - (a) micrografia do GRUPO I mostrando o nanocompósito Cu-NTCPM inserido na camada de Al_2O_3 (b) caracterização elemental EDS



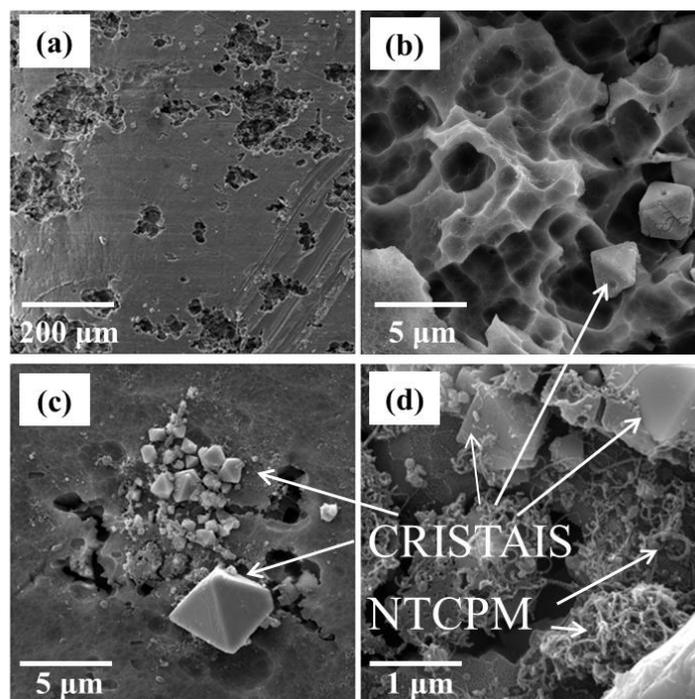
Fonte: elaborado pelo próprio autor

Visto que, no GRUPO I os parâmetros utilizados no processo de anodização não permitiram uma boa uniformidade no revestimento do nanocompósito de Cu-NTCPM no substrato como desejado, no GRUPO II foram utilizados os seguintes parâmetros a fim de

melhorar o revestimento do filme de Cu-NTCPM: corrente contínua na fonte de 3A; concentração de H_2SO_4 de 100% e 2h de tempo. Como resultado, esses parâmetros foram suficientes para originar uma camada anódica porosa no substrato que melhore a aderência no revestimento de Cu-NTCPM.

Ademais, para examinar a porosidade, a uniformidade da dispersão e revestimento do Cu-NTCPM na amostra foram obtidas micrografias MEV-FEG em diversas áreas de interesse do substrato. Com efeito, na Figura 46 apresentam-se micrografias MEV-FEG referentes ao GRUPO II exibindo imagens em quatro ampliações distintas. Nessas micrografias, destaca-se a distribuição da porosidade na superfície da amostra, juntamente com a formação hábitos cristalinos de Cu em algumas regiões. Na Figura 46(a) percebe-se a nucleação de poros, mas não de maneira regular em toda superfície. Na Figura 46(b) é evidente uma superfície com porosidade elevada onde foi muito bombardeada pelo campo elétrico na camada anódica. Já na Figura 46(c), percebem-se concavidades (embrião de poros) de tamanhos diferentes e a presença de hábitos cristalinos de Cu com estrutura CFC e formato geométrico de um octaedro. Por fim, na Figura 46(d) observa-se também a presença de hábitos cristalinos de Cu e de aglomerados do nanocompósito de Cu-NTCPM.

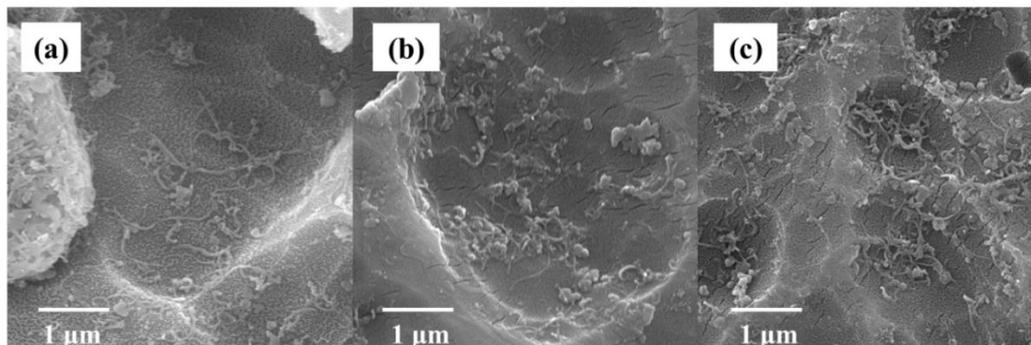
Figura 46 - Micrografias de amostras no GRUPO II (a) ampliação de $185\times$ para uma visão mais ampla da área caracterizada mostrando uma área irregular de porosidade (b) ampliação de $9,23\text{ k}\times$ evidenciando a alta porosidade da região devido à ação do campo elétrico na camada anódica (c) ampliação de $9,23\text{ k}\times$ mostrando a presença uniforme de embriões de poros na área e de hábitos cristalinos octaédricos (d) ampliação de $55,4\text{ k}\times$ destacando-se alta concentração de NTCPM depositados nos hábitos cristalinos juntamente com Cu-NTCPM depositados



Fonte: elaborado pelo próprio autor

As micrografias da Figura 47, obtidas do GRUPO II, revelam em (a), (b) e (c) a uniformidade com que esses NTCPM aderiram nas concavidades da superfície das amostras.

Figura 47 - Micrografias do GRUPO II aonde (a), (b) e (c) com ampliação de 55,4 k \times ilustram a presença e aderência dos NTCPM nas concavidades nucleadas no processo de anodização

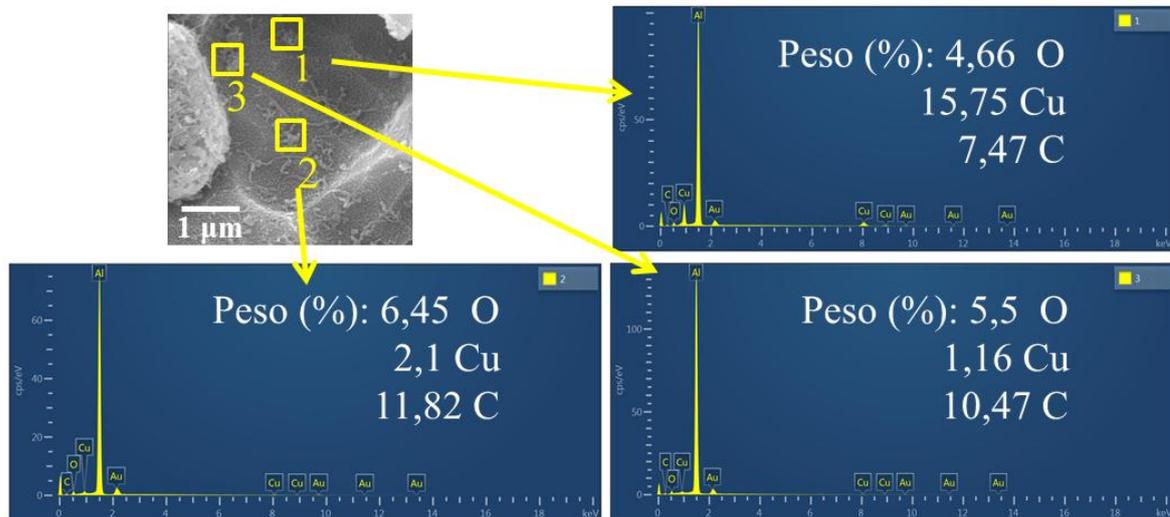


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Desse modo, a varredura abrangente da amostra indicou uma aderência consistente do nanocompósito de Cu-NTCPM em toda a superfície, uma consequência direta da aplicação da técnica de anodização do Al antes da eletrodeposição de Cu-NTCPM. No entanto, diante da baixa concentração do nanocompósito depositado no substrato, sugere-se um aumento na concentração de NTCPM durante o processo de eletrodeposição, visando aprimorar as propriedades do revestimento.

Sob outra perspectiva, a análise realizada por EDS expôs uma baixa concentração de NTCPM, variando de 7,47% a 11,82% em peso, e uma presença desproporcional de Cu na matriz em relação aos NTCPM. Essa desproporção foi especialmente evidenciada em algumas áreas do substrato, onde a proporção de Cu depositado era mais significativa em comparação com a concentração de NTCPM. Essa observação indica a necessidade de ajustes nos parâmetros do processo para aperfeiçoar a composição do nanocompósito. Na Figura 48 tem-se a caracterização elementar de uma amostra do GRUPO II pela técnica de EDS onde é notada a presença e a distribuição dos elementos químicos.

Figura 48 - Caracterização elemental no GRUPO II pela técnica EDS

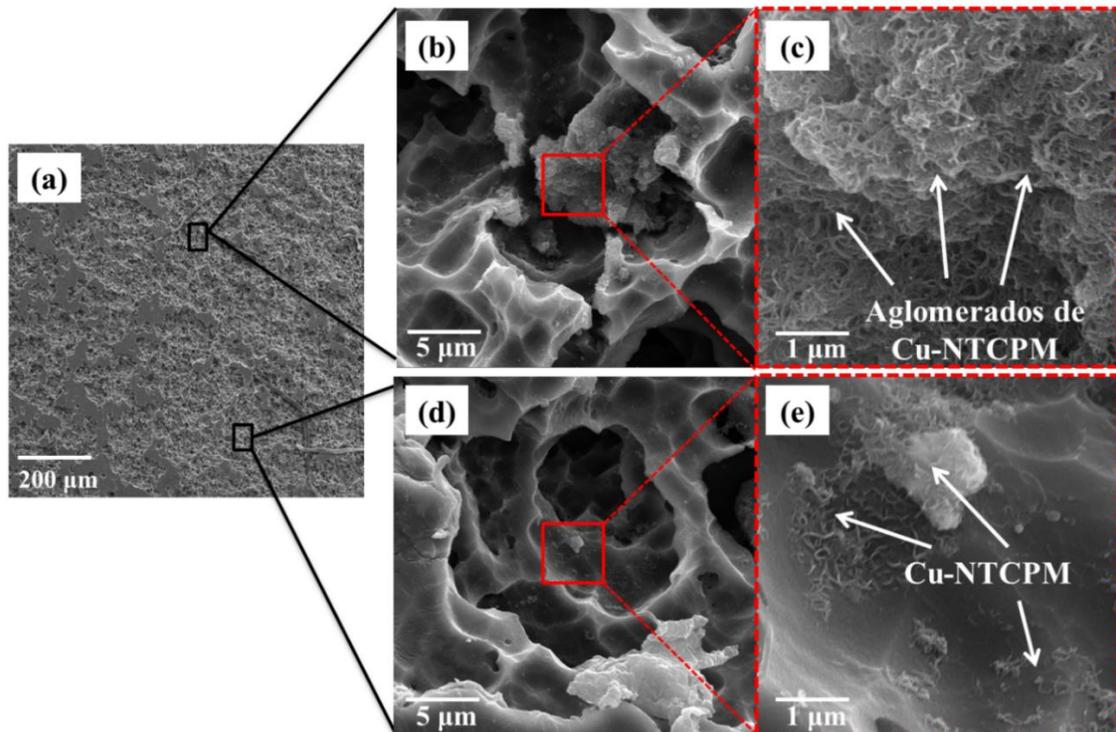


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Devido à insuficiência da concentração do material de reforço e considerando a integração dos dados da análise EDS com os resultados da análise morfológica por MEV-FEG com o processo combinado de anodização e eletrodeposição, sugeriu-se, para o GRUPO III subsequente a conservação dos parâmetros de anodização e o aumento na concentração de NTCPM no processo de eletrodeposição. Com isso, buscou-se aumentar a densidade do filme revestido no substrato de Al, antecipando uma melhoria mais significativa nas características do nanocompósito produzido. A integração dessas informações visou aprimorar sua formulação, garantindo melhor distribuição dos elementos constituintes e aprimorando suas propriedades para aplicações específicas.

Por conseguinte, no GRUPO III, ao realizar imagens de MEV-FEG na superfície do Al que foi anodizada, se observa distintivamente a formação da camada anódica da superfície de maneira uniforme mostrada pela Figura 49(a) com uma ampliação de $185 \times$. A análise com o MEV-FEG revelou uma morfologia superficial notavelmente porosa, evidenciando a nucleação de poros distribuídos de maneira regular. A alta resolução das imagens permitiu uma visualização detalhada da topografia da camada anódica, destacando a rede de poros que se desenvolveu durante o processo de anodização.

Figura 49 - Micrografias do GRUPO III (a) ampliação de $185\times$ para uma visão mais ampla da área caracterizada evidenciando a uniformidade da camada anódica (b) e (d) ampliação de $9,23\text{ k}\times$ evidenciando a porosidade da região (c) e (e) ampliação de $55,4\text{ k}\times$ mostrando a alta concentração de NTCPM depositados nos poros



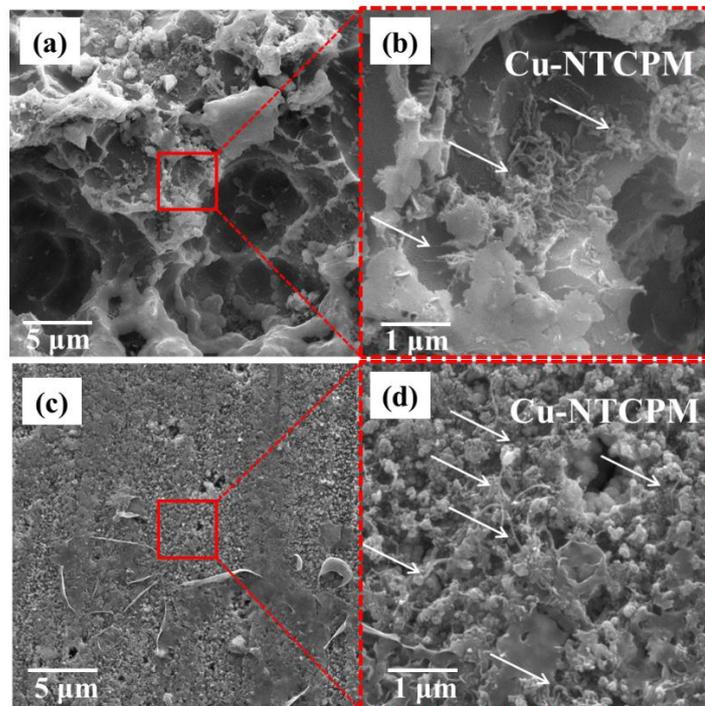
Fonte: elaborado pelo próprio autor

Após o processo de anodização, o substrato de Al anodizado foi submetido a uma etapa adicional de revestimento de Cu-NTCPM por meio da técnica de eletrodeposição com corrente pulsada. Os resultados da MEV-FEG revelaram de forma consistente um revestimento uniforme sobre a superfície do substrato anodizado, demonstrando uma distribuição homogênea do filme de revestimento composto por Cu-NTCPM. Na Figura 49(c) e Figura 49(e) destaca-se a densa concentração de NTCPM nos poros do substrato, poros que são observados de maneira mais evidente na Figura 49(b) e Figura 49(d), resultado que era esperado com o aumento de concentração de NTCPM da solução eletrolítica no processo de eletrodeposição.

De particular importância, a influência positiva do processo de anodização na aderência do filme composto por Cu-NTCPM no substrato foi destacada, especialmente em áreas mais porosas e em áreas com a presença de embriões de poros, evidenciando uma aderência melhorada. A análise das imagens MEV-FEG permitiu visualizar detalhes microscópicos, evidenciando a concentração do filme de revestimento ao longo da superfície. A observação de aglomerados superficiais indicou regiões de maior concentração do nanocompósito depositado. Logo, a uniformidade e homogeneidade observada é fundamental para garantir propriedades elétricas consistentes, assim como a presença significativa de

NTCPM oferece melhorias nas propriedades condutoras. Esses resultados destacam a eficácia da técnica de eletrodeposição com corrente pulsada na deposição da camada de revestimento no substrato, indicando seu potencial para aplicações específicas em revestimentos avançados para substratos anodizados de Al. Dessa forma, micrografias do GRUPO III em uma diferente área de interesse estão reveladas na Figura 50. Nela estão visualizadas micrografias com diferentes ampliações para entendimento do revestimento do filme nanocompósito de Cu-NTCPM.

Figura 50 - Micrografias do GRUPO III (a) ampliação de 9,23 k \times evidenciando a porosidade da região e alta concentração de Cu-NTCPM depositados (b) ampliação de 55,4 k \times mostrando de maneira mais ampliada a alta concentração de Cu-NTCPM (c) ampliação de 9,23 k \times revelando a uniformidade do revestimento de Cu-NTCPM e (d) ampliação de 55,4 k \times transparecendo o aspecto de uma região formada pelo Al₂O₃ e o revestimento uniforme do filme de Cu-NTCPM

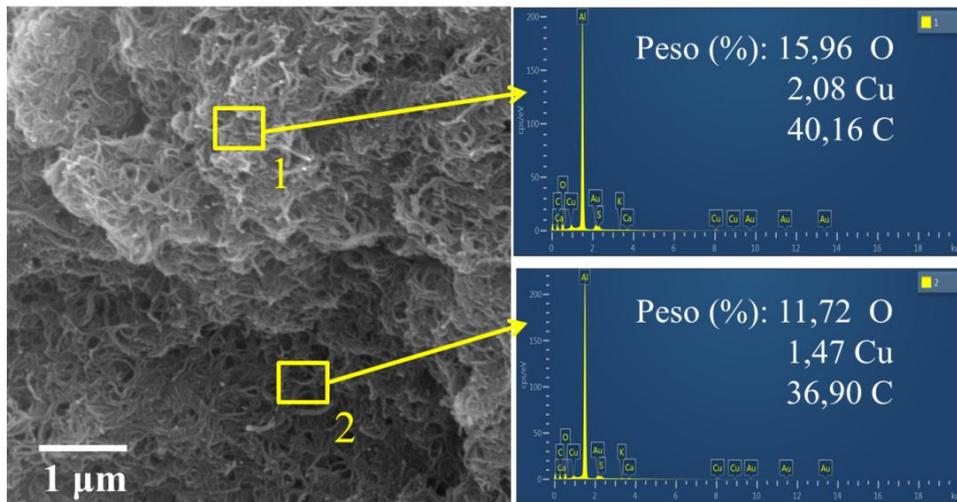


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nas imagens da Figura 50(a) e Figura 50(b) destaca-se a alta concentração do nanocompósito de Cu-NTCPM nos poros da amostra enquanto a Figura 50(c) e a Figura 50(d) revelam a uniformidade do revestimento de Cu-NTCPM na superfície da amostra juntamente com a camada de Al₂O₃. Então, esse aumento na concentração aumentada de Cu-NTCPM corroborou para a análise quantitativa revelando um significativo aumento em relação às etapas anteriores do processo. Dessa forma, os resultados foram consistentes com a melhoria substancial das características elétricas, conforme evidenciado nos resultados subsequentes de caracterização. A presença de aglomerados devido ao aumento da concentração de NTCPM indicam um potencial aprimoramento das propriedades condutoras e sugerem uma correlação

direta entre a morfologia observada e o desempenho elétrico aprimorado, contribuindo assim para o entendimento mais aprofundado do impacto das diferentes etapas do processo na qualidade do filme depositado. Na Figura 51 está ilustrada a caracterização elemental realizada no GRUPO III pela técnica análise EDS revelando qualitativamente sua composição química.

Figura 51 - Caracterização elemental da amostra no GRUPO III pela técnica EDS



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Novamente, através da análise química por EDS foi confirmada de maneira conclusiva os resultados que indicam um aumento significativo na concentração do revestimento composto por Cu-NTCPM no substrato de Al. Esses resultados confirmam uma incorporação eficaz dos NTCPM no substrato de Al durante o processo de eletrodeposição. Portanto, a presença consistente do elemento Cu conjuntamente com a variação nos teores de C reforçam a uniformidade e a homogeneidade da dispersão do nanocompósito na superfície anodizada. Esse aumento intencional na concentração de C e a presença constante do elemento Cu corroboram para a eficácia do processo de deposição, indicando aumento significativo na qualidade do revestimento.

É de refletir também, sobre a influência do parâmetro ciclo de trabalho (γ) escolhido na configuração de pulso da fonte de corrente e os parâmetros foram utilizados no processo de eletrodeposição por corrente pulsada: $\gamma = 80 \%$, $t_{on} = 13,36 \text{ ms}$, $t_{off} = 3,34$, corrente de 2 A e densidade de corrente (j) $83,3 \text{ mA/cm}^2$. A utilização desse ciclo de trabalho específico trouxe melhorias notáveis no revestimento do nanocompósito, resultando em um revestimento mais fino e refinado. Em contrapartida, também desempenhou um papel fundamental nas mudanças de características elétricas do material. A densidade de corrente desempenhou um papel essencial na determinação da taxa de deposição e na aderência ao revestimento. Dessa forma,

o γ configurado em 80% do período favoreceu uma distribuição mais uniforme da carga elétrica durante o processo de eletrodeposição, contribuindo para a melhoria da qualidade do revestimento neste presente trabalho. Ademais, a qualidade do depósito de Cu-NTCPM é significativamente afetada pela densidade de corrente durante a eletrólise. (Park *et al.*, 2020). Tsai, Wan e Wang (2002), estudaram a resposta do revestimento de Cu em matriz metálica sobre a influência de variações de largura de pulso chegando à conclusão que a eficiência de corrente melhora com a diminuição do período do γ , assim, pulsos com duração de milissegundos contribuem para a melhora do revestimento com alta eficiência de corrente. Também, Park *et al.* (2023), investigaram a influência da mudança de densidade de corrente na eletrodeposição de Cu-NTCPM e seus resultados melhores apontaram para o valor aproximado de -30 mA/cm^2 .

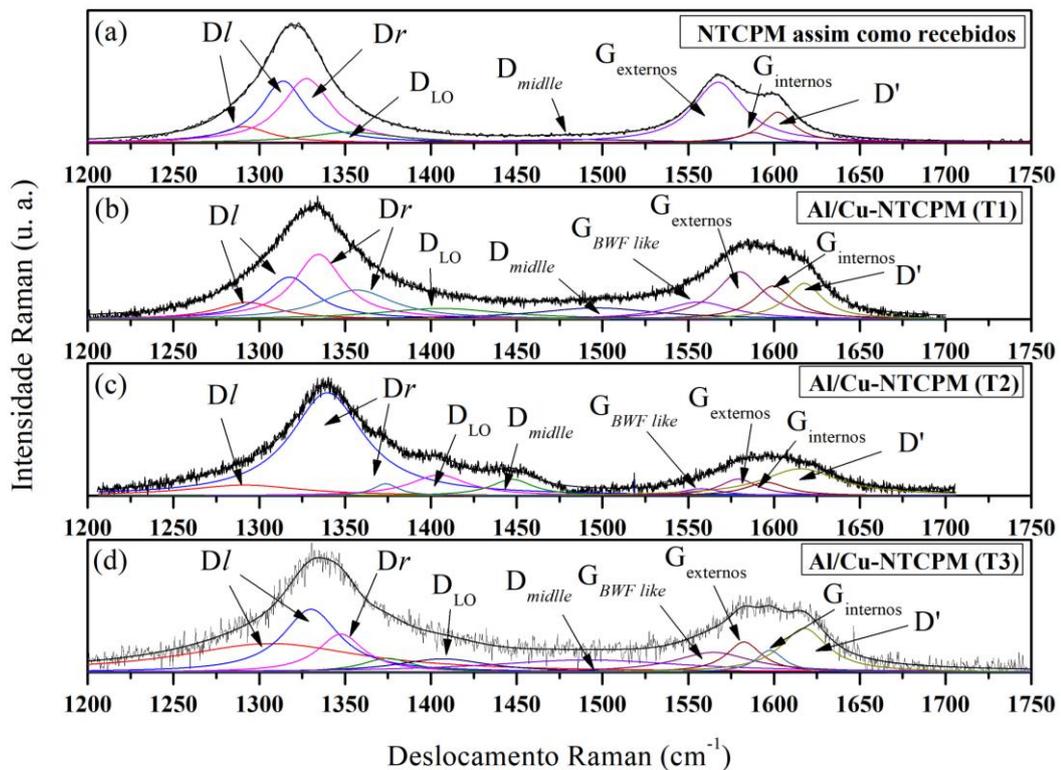
Assim, todos esses resultados descritos com a análise da caracterização morfológica do revestimento de Cu-NTCPM no substrato de Al servirão de pano de fundo e ajudarão na compreensão dos resultados obtidos nas caracterizações elétrica e vibracional, evidenciando assim sua importância e sintonia precisa dos parâmetros com a finalidade de alcançar os resultados desejados.

4.1.2. Espectroscopia Raman

Em primeiro lugar, para obter características estruturais dos materiais, foram realizadas análises através da técnica de espectroscopia Raman. Os espectros Raman referentes aos revestimentos descritos anteriormente, ou seja, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2), Al/Cu-NTCPM(T3) e aos NTCPM assim como recebidos podem ser vistos na Figura 52. Nela, pode-se observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas que apresentam picos característicos das sub-bandas pertencentes aos modos de vibração conhecidos como bandas D e G. A banda D é composta por sub-bandas satélites mostradas através dos ajustes, são elas: D_I , D_r , D_{LO} e D_{middle} . Elas estão associadas a mudanças estruturais nos NTCPM que provém da funcionalização e do processo de ultrassonicação gerando os defeitos estruturais. Por outro lado, a banda G possui duas sub-bandas: G_{externos} e G_{internos} , elas estão associadas à distribuição de diâmetros mais externos e mais internos, respectivamente. Os NTCPM possuem modo Raman característico, que são devidas as vibrações das distribuições de diâmetros de tubos internos e externos, diferenciando de outros alótropos, indicando que seus espectros característicos são diferentes de outros sp^2 , alótropos do C (Zhao, *et al.*, 2002). A dispersão e interferência entre NTC de caráter metálico ativa os

modos de vibração da banda G e conseqüentemente, produz um formato de linha assimétrico e alargado na região de baixa frequência, conhecido como *Breit-Wigner-Fano* (BWF) (Bronw, *et al.*, 2001). Neste caso, fazemos o uso de uma função simétrica (a função Lorentziana), por isso, a banda G aparece com o termo *like* em sua nomenclatura, ou seja, $G_{BWF-like}$, seu surgimento é devido ao acoplamento dos fônons discretos no estado eletrônico contínuo, em resumo, é um modo de acoplamento plasmon-fônon como encontrado em outros trabalhos (Bronw *et al.*, 2001) e (Oliveira *et al.*, 2020). Esse pico também pode ser observado em NTC de parede dupla e tripla, e da mesma forma em *Bundles* de NTC metálicos, como por exemplo, diante de pressão (Alencar *et al.*, 2004) temperatura (Uchida *et al.*, 2004) e na intercalação de partículas entre camadas grafiticas (Eklund *et al.*, 1977), respectivamente. Sob uma perspectiva mais específica, a sub-banda D', um modo de dupla ressonância da banda D, é um fenômeno que reflete a complexidade microestrutural e a interação intrincada entre os componentes do nanocompósito Cu-NTCPM e o substrato de Al.

Figura 52 - Espectro Raman das bandas D e G e suas sub-bandas referentes aos NTCPM assim como recebidos e aos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3). É possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos das sub-bandas pertencentes às bandas D e bandas G do espectro de espalhamento Raman.

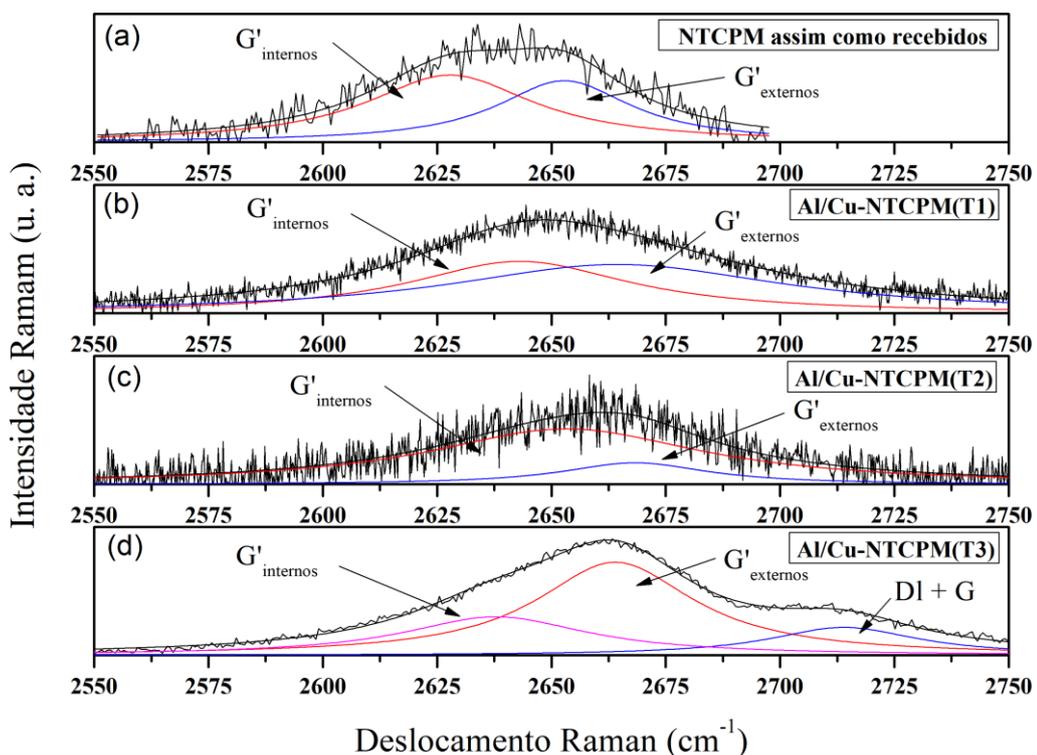


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Na Figura 53, temos os espectros Raman referentes às triplicatas e aos NTCPM assim como recebidos, onde as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas podem ser

observadas. Elas apresentam picos característicos das sub-bandas pertencentes à banda G' e suas sub-bandas G'_{externos} e G'_{internos} , como sugerido por Oliveira *et al.* (2020). A sub-banda G'_{internos} está relacionada à distribuição de diâmetros dos tubos mais internos, enquanto o G'_{externos} corresponde à distribuição de diâmetros dos tubos mais externos. Particularmente, na amostra Al/Cu-NTCPM(T3) é observada a sub-banda $D1 + G$ em $\sim 2715 \text{ cm}^{-1}$, uma banda combinada de segunda ordem, resultante da superposição entre modos vibracionais associados à banda D e à banda G . O dessa sub-banda combinada na região da banda G' , observado especificamente nas amostras do GRUPO III, está associado a um aumento da desordem estrutural e à formação de regiões com maior densidade de defeitos estruturais e químicos na rede dos NTCPM. Tal fenômeno evidencia a intensificação das interações entre os NTCPM e o Cu, promovida principalmente pelos parâmetros adotados nesse grupo, como o aumento significativo da concentração de NTCPM na solução eletrolítica (16 vezes maior) e o tempo prolongado de eletrodeposição (1 h). Esses ajustes processuais resultaram não apenas na ativação de modos vibracionais adicionais, como $D1 + G$, mas também em uma cobertura mais densa, funcionalizada e eletronicamente acoplada ao substrato, sugerindo uma melhora expressiva na qualidade e desempenho do revestimento condutor.

Figura 53 - Espectro Raman das bandas G' e suas sub-bandas relacionadas aos NTCPM assim como recebidos e aos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3). É possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos das sub-bandas pertencentes às bandas G' do espectro de espalhamento Raman.



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Segue que, a relação ID/IG é um parâmetro calculado a partir da intensidade dos picos centrados na banda D e banda G do espectro Raman, avaliando a quantidade defeito ou desordens no material, ou por outra perspectiva, quão cristalina a amostra se encontra. Quanto maior o valor dessa relação, maior é o índice de desordem do material, maior é a presença de defeitos. Ao investigar as etapas do processo de eletrodeposição foi evidenciando um acréscimo na densidade de defeitos nos NTC mais externos. Isso foi confirmado mediante a relação $ID_r/IG_{\text{externos}}$, utilizando apenas a componente de maior intensidade da banda D. Em comparação com a amostra NTCPM, onde a taxa foi de 1,06, notou-se um aumento para 1,49; 3,56 e 3,3 nos valores referentes às amostras Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3), respectivamente (Figura 54). Este aumento nas taxas de $ID_r/IG_{\text{externos}}$ reflete as alterações na estrutura e na qualidade dos NTCPM durante o processo de eletrodeposição, fornecendo informações pertinentes sobre as modificações induzidas pelas diferentes condições experimentais nas características vibracionais do nanocompósito Al/Cu-NTCPM.

Conforme observado na Figura 52(a), a amostra de NTCPM assim como recebido apresentou baixo grau de carbono amorfo que foi verificado com o surgimento da sub-banda D_{middle} (Figura 52(b-d)). Além do mais, a relação entre áreas da sub-banda D_{middle} e da banda G, *Amorphous Carbon Degree* (ACD), dada pela Equação 4.1, indica a quantidade de carbono amorfo na amostra (Reis *et al.*, 2018).

$$ACD = \frac{\sum AD_{\text{middle}}}{\sum (AG_{\text{internos}} + AG_{\text{externos}})} \times 100\% \quad (4.1)$$

Onde:

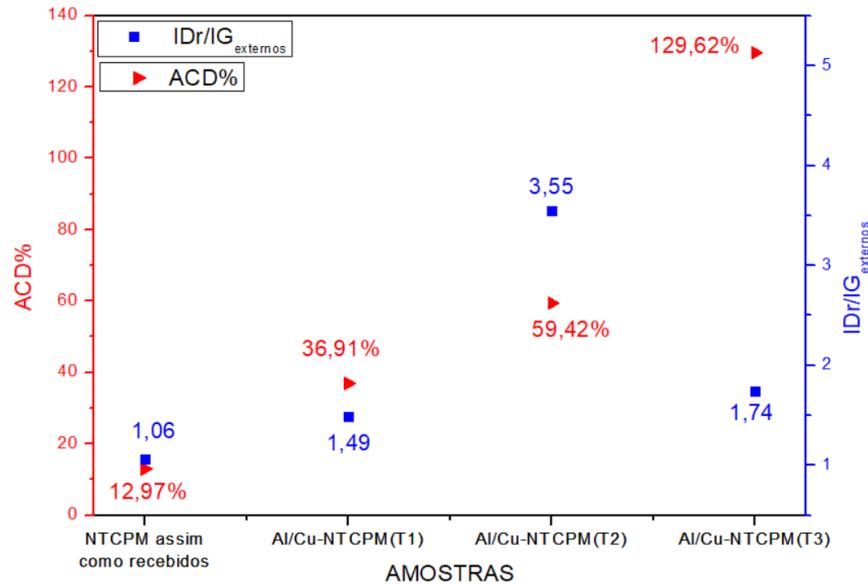
AD_{middle} , Área relativa à sub-banda D_{middle} ;

AG_{internos} , Área relativa à sub-banda G_{internos} ; e

AG_{externos} , Área relativa à sub-banda G_{externos} .

Assim, os valores percentuais obtidos para ACD estão na faixa de 36,91% a 129,62% com relação às amostras de Al/Cu-NTCPM (Figura 54).

Figura 54 - Razões de intensidade de pico relacionadas aos defeitos e grafitação dos tubos mais externos IDr/IG_{externos} e grau de carbono amorfo (ACD%)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Em comparação à amostra de NTCPM assim como recebido, cujo valor de ACD é de 12,97%, esse achado é de significativa relevância, pois evidencia um incremento na densidade de defeitos subsequente a cada etapa dos processos de preparação e eletrodeposição do nanocompósito, alinhando-se às expectativas teóricas. Efetivamente, variáveis cruciais como o tempo e a aplicação de pulsos de corrente em relação à tensão aplicada desempenharam um papel significativo tanto no revestimento quanto na aglomeração dos nanocompósitos na matriz metálica durante o processo de eletrodeposição pulsada, conforme observado nas micrografias de MEV-FEG. Essas condições operacionais contribuíram para a formação de uma morfologia específica que, por sua vez, induziu a manifestação de modos vibracionais distintivos.

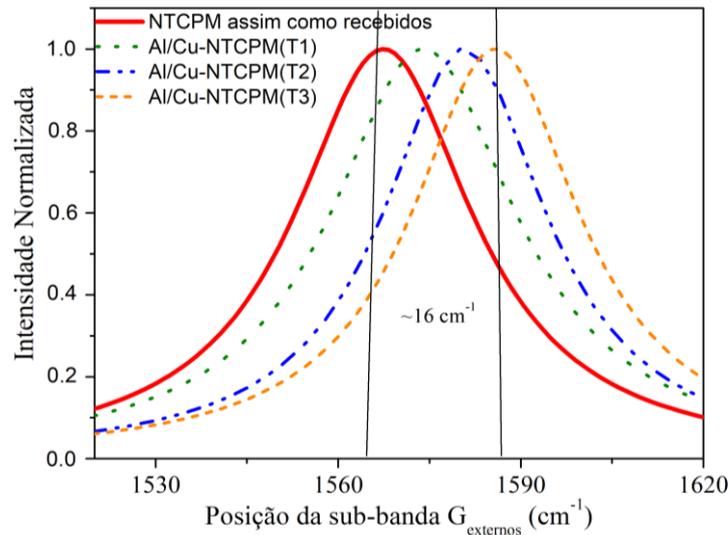
Em síntese, na Tabela 5 estão explanados os valores dos picos centrados referentes às bandas D e G (espalhamento Raman de primeira ordem) e banda G' (espalhamento de segunda ordem) obtidos através de deconvoluções com Lorentzianas no espectro Raman das amostras de NTCPM assim como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3).

Tabela 5 - Picos Raman obtidos através de deconvoluções Lorentzianas (cm^{-1})

Amostra	D _I	D _r	D _{LO}	D _{middle}	G _{BWF like}	G _{externos}	G _{internos}	D'	G' _{internos}	G' _{externos}
NTCPM assim como recebidos	1315	1328	1353	1480	-	1567	1583	1602	2628	2653
Al/Cu- NTCPM (T1)	1315	1329	1346	1484	1542	1573	1588	1608	2635	2668
Al/Cu- NTCPM (T2)	1320	1337	1399	1512	1557	1576	1596	1617	2653	2668
Al/Cu- NTCPM (T3)	1330	1347	1378	1491	1563	1583	1598	1617	2664	2714

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Agora, observando no perfil da banda G, sabemos que essa banda é associada principalmente às vibrações de alta frequência nas ligações C-C no modo tangencial. De acordo com Dresselhaus (2000), a banda G está relacionada ao estiramento do plano de alta frequência das ligações C-C. Ademais, a frequência de vibração é inversamente proporcional à distância interatômica. Então, quando um analito é inserido neles, há um deslocamento Raman, as distâncias interatômicas dos NTC mudam, desse modo as frequências vibracionais de alguns dos modos normais também mudam, resultando em um *shift* de pico Raman (Schadler *et al.*, 1998). A interação entre os NTCPM e o substrato pode levar a alterações nas propriedades vibracionais dos NTCPM, no caso desse estudo, com o aumento/ajustes nos parâmetros e concentrações de NTCPM ao longo das etapas de eletrodeposições, observaram-se deslocamentos para altas frequências (*blueshift*) da componente da banda G para os tubos mais externos. Assim, na Figura 55, tem-se um gráfico da intensidade normalizada da sub-banda referente aos tubos mais externos (G_{externos}) onde podemos ver um *blueshift* de $\sim 16 \text{ cm}^{-1}$ com relação à amostra de NTCPM como recebida para componente da banda G, esse deslocamento sugere uma transferência/perda de elétrons durante o processo de deposição para o eletrodo de trabalho. Como será discutido na análise do espectro da banda G', também foi observado um deslocamento para altas frequências, *blueshift*, de suas sub-bandas.

Figura 55 - Deslocamento da banda G para altas frequências (*blueshift*)

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Deve-se considerar que na etapa de anodização do Al ocorre a incorporação de ânions devido a injeção de elétrons na banda de condução do óxido em um processo em avalanche (Ikonopisov, 1977; Abella *et al.*, 1985), isso faz com que os ânions fiquem distribuídos dentro do óxido mais próximo da interface metal/óxido (Parkhutik *et al.*, 1986). Por outro lado o Al_2O_3 é um semiconductor do tipo *n*, e diante de uma polarização catódica no eletrodo de trabalho foi induzido sobre o nanocompósito Cu-NTCPM *doping* do tipo-*p*. Além disso, com um aumento de $\sim 16,7$ vezes na concentração de miligramas de NTCPM por mililitros de solução e, aumento para 1 hora de tempo em corrente pulsada, conduz ao aumento na densidade de corrente e, portanto, promovem uma rápida reação na superfície do eletrodo conduzindo mais íons do nanocompósito da solução eletrolítica. Isso leva a uma melhor dispersão e conseqüentemente, alcança uma maior área revestida na superfície do metal corroborando com os resultados elétricos da resistividade, somado a sobreposição de NTCPM sobre os “embriões” de poros compactando uns aos outros à superfície do metal. De fato, para pressões hidrostáticas e compressões/tensão de aglomerados de NTC os modos Raman se deslocam para altas frequências (Araújo *et al.*, 2017).

Desta forma, a melhora na eletrodeposição sugere uma densidade maior dos NTCPM incorporados na matriz devido a ação da força do campo elétrico. Assim, a incorporação dos NTCPM como aglomerados devido aos pulsos de corrente também aponta para uma rigidez no modo de vibração C-C deslocando para altas frequências e, de acordo com Pfeiffer *et al.* (2005) o número de componentes dos aglomerados aumentam com a diminuição do diâmetro do tubo interno, ou seja, com a diminuição espacial do *bundle* (feixe, aglomerado). Thomsen *et al.* (1999), também investigaram a influência do aumento de pressão e sua

proporcionalidade direta com o deslocamento da banda G no espectro Raman para altas frequências em NTCPM, modificando suas propriedades vibracionais.

Semelhantemente, o perfil do espectro para o modo de vibração da banda G' das amostras apresentaram duas sub-bandas como sugerido pelas referências Oliveira, *et al.* (2020) e Sousa (2018). A sub-banda G'_{internos} está relacionada à distribuição de diâmetros de tubos mais internos enquanto a G'_{externos} à distribuição diâmetros de tubos mais externos. Assim, observa-se pela Tabela 5 que ambas as componentes G' apresentaram deslocamentos para altas frequências. Então, ao concentrar apenas na componente dos tubos mais externos, para corroborar com as observações feitas na banda G, foi averiguado que o *blueshift* da amostra Al/Cu-NTCPM(T3) em relação à amostra NTCPM assim como recebidos da sub-banda G'_{externos} foi de $\sim 61 \text{ cm}^{-1}$. Esse deslocamento está em função dos ajustes dos parâmetros nesta etapa e do processo de corrente pulsada injetando alta densidade de corrente a cada pulso, permitindo tanto rapidez no processo de transferência como melhor revestimento com o nanocompósito. Os deslocamentos observados dão indícios que as amostras (e componentes G'), em especial àquelas da distribuição de diâmetros mais externos, estão doando elétrons durante o processo catiônico, e que isso corrobora para um regime de alto *doping* de carga. De fato, comparando agora as duas componentes da banda G', verificou-se que o *blueshift* é $\sim 36 \text{ cm}^{-1}$ para a distribuição de tubos mais internos, e que o sistema interno e externo do nanotubo experimenta os efeitos de indução de carga em um processo de avalanche que ocorre a cada pulso, onde suas maiores concentrações foram nas paredes mais externas que estão experimentando maior contato com o meio iônico.

Sabe-se que, quando comparado a banda G, a banda G' é mais sensível ao efeito de *doping* (Yan *et al.*, 2008; Das *et al.*, 2009) e quando comparada as amostras eletrodepositadas de Al/Cu-NTCPM em relação a amostra NTCPM assim como recebidos se observa importantes variações da largura total à meia altura, do inglês *Full Width at Half Maximum* (FWHM), tanto nas sub-bandas de G quanto de G'. Isso é uma forte evidência de transferência de carga do processo de eletrodeposição. Os valores obtidos de FWHM em relação às bandas G e G' estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de FWHM das sub-bandas G_{externos} , G_{internos} , G'_{internos} e G'_{externos} obtidos dos NTCPM assim como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)

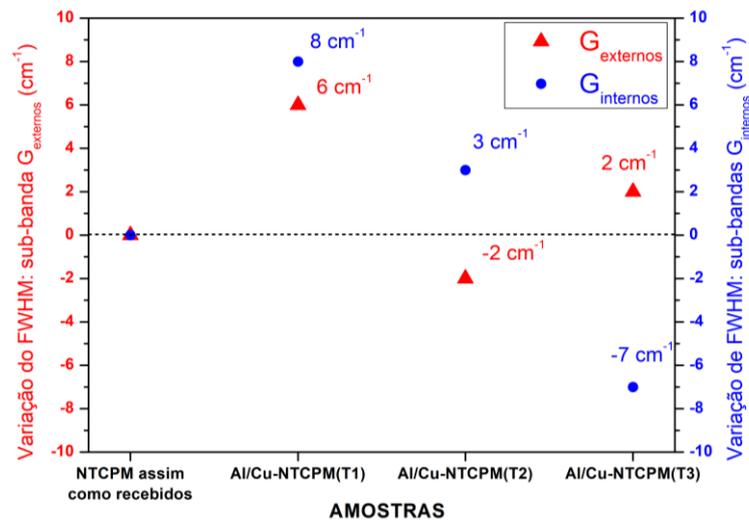
Amostra	G_{externos}	G_{internos}	G'_{internos}	G'_{externos}
NTCPM assim como recebidos	$27 \pm 3,0$	$25 \pm 3,0$	$45 \pm 2,5$	$36 \pm 2,0$
Al/Cu-NTCPM(T1)	$33 \pm 3,0$	$33 \pm 3,0$	$81 \pm 3,0$	$57 \pm 2,5$
Al/Cu-NTCPM(T2)	$25 \pm 3,2$	$28 \pm 4,0$	$72 \pm 3,0$	$38 \pm 3,0$
Al/Cu-NTCPM(T3)	$29 \pm 4,0$	$18 \pm 4,0$	$40 \pm 2,2$	$34 \pm 2,1$

Fonte: elaborado pelo próprio autor ampla

Um FWHM (G e G') menor indica que as vibrações estão mais concentradas em torno de uma frequência específica, baixa desordem e interações ordenadas entre camadas, respectivamente, enquanto uma FWHM (G e G') maior sugere maior concentração de defeitos, distorção, funcionalização e empilhamento de camadas, dopagens, respectivamente. Na análise de NTCPM por espectroscopia Raman, o FWHM pode ser usado para monitorar mudanças nas propriedades estruturais desses materiais. Desse modo, as variações do FWHM das sub-bandas G_{externos} e G_{internos} observadas, conforme a Figura 56, apontam uma intensificação dos efeitos de *doping* nas amostras de Al/Cu-NTCPM(T3) com $\omega_{\text{FWHM}} = 29(\pm 4)$ e $18(\pm 4)$ para distribuição de tubos externa/interna, respectivamente, em comparação com os NTCPM assim como recebidos com $\omega_{\text{FWHM}} = 27(\pm 3)$ e $25(\pm 3)$. Isso mostra um aumento/redução da largura diante da remoção de elétrons/aceitação de carga mediado pelo forte acoplamento elétron-fônon para os tubos externos e possível reordenação e doação de elétrons dos mais internos, respectivamente, assim, como resultado um *blueshift* foi observado. De fato, uma redução na densidade eletrônica reduz a constante dielétrica efetiva que conseqüentemente leva ao aumento da frequência do modo de vibração da banda G_{externos} . Por outro lado, a componente G_{internos} também apresenta *blueshift*, no entanto, com redução na largura da componente. Isso sugere que ambas as componentes possuem maior tempo de vida de fônons (τ) e menor desordem, pois diante de funcionalização e da eletrólise ocorre a indução de portadores de carga que não afetam significativamente a estrutura dos NTC (Brito *et al.*, 2022; Rodrigues *et al.*, 2022). O comportamento das componentes G' (internos/externos) evidencia a dopagem do tipo *p* sugerida nas componentes G (externos/internos). Além disso, os decréscimos da FWHM sugerem que a amostra Al/Cu-NTCPM(T3) parece ter recebido maior ou suficiente dopagens e com isso um aumento de sua densidade de portadores de carga, refletindo em uma melhor dissipação vibracional (estreitamento da largura da banda) de forma a otimizar novas rotas de transporte eletrônico

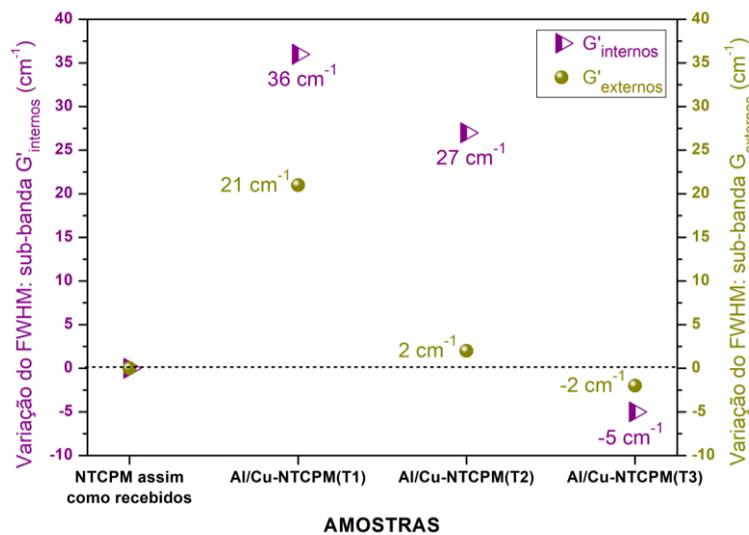
pelo condutor (Oliveira *et al.*, 2020; Yan *et al.*, 2008), conforme será verificado na seção 4.1.5 Caracterização Elétrica.

Figura 56 - Gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G_{externos} e G_{internos} comparando às amostras Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2), e Al/Cu-NTCPM(T3) com os NTCPM assim como recebidos



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Figura 57 - Gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G'_{externos} e G'_{internos} comparando às amostras Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2), e Al/Cu-NTCPM(T3) com os NTCPM assim como recebidos



Fonte: elaborado pelo próprio autor

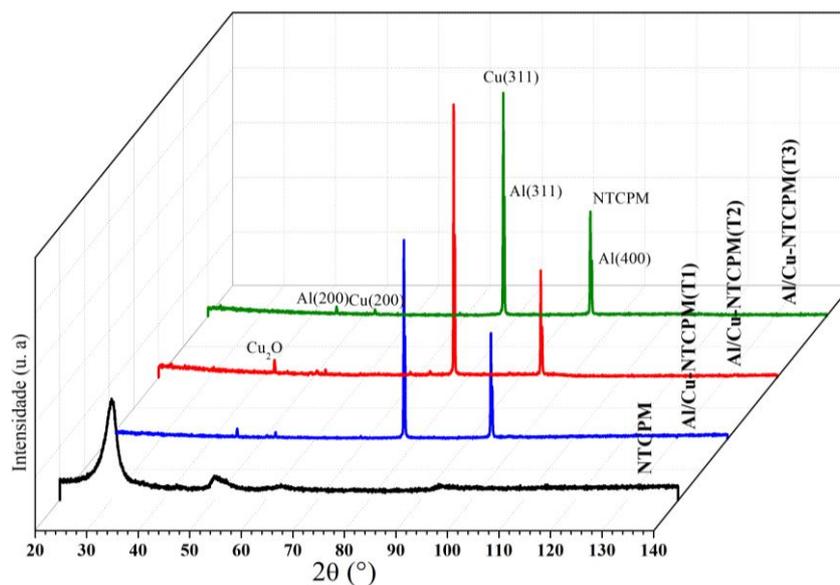
As variações observadas no FWHM e nos deslocamentos de frequência das sub-bandas G'_{externos} e G'_{internos} ao longo dos três GRUPOS revelam modificações estruturais significativas nos NTCPM, induzidas pelos diferentes parâmetros de anodização e eletrodeposição aplicados. O aumento do FWHM nos GRUPOS I e II para os modos G'_{internos} indica aumento da desordem e tensões estruturais internas, enquanto a posterior redução no GRUPO III sugere maior relaxamento estrutural devido à maior concentração de NTCPM e

espessura do filme, favorecendo melhor distribuição e uniformidade do revestimento. Os deslocamentos de frequência observados nos modos G'_{externos} apontam interações variáveis entre os nanotubos e substrato metálico, sendo mais intensas no GRUPO I e mais equilibradas no GRUPO III. Tais evidências corroboram a eficiência dos parâmetros utilizados no GRUPO III, promovendo um revestimento de melhor qualidade, com características vibracionais e estruturais mais próximas das condições ideais, refletindo diretamente na melhoria das propriedades elétricas.

4.1.3. Difratoogramas de raios X

A Figura 58 exibe os padrões de DRX, na faixa de 2θ variando entre 20° e 140° , para a amostra de NTCPM e para as amostras das chapas de Al revestidas com o nanocompósito Al/Cu-NTCPM: Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3). A análise desses padrões mostra a presença de picos característicos em todos os padrões das amostras revestidas por Cu-NTCPM: picos de baixa intensidade próximos aos ângulos $2\theta \sim 44,7^\circ$, $2\theta \sim 50,6^\circ$ e $2\theta \sim 52,3^\circ$, também dois picos de maior intensidade em torno de $2\theta \sim 77,2^\circ$ e $2\theta \sim 94,1^\circ$, eles estão refletindo na mesma direção cristalográfica reconhecida pela fase do Al em (311) e (400) respectivamente, semelhantemente vistos em Dorbani *et al.* (2022) e Reis *et al.* (2015).

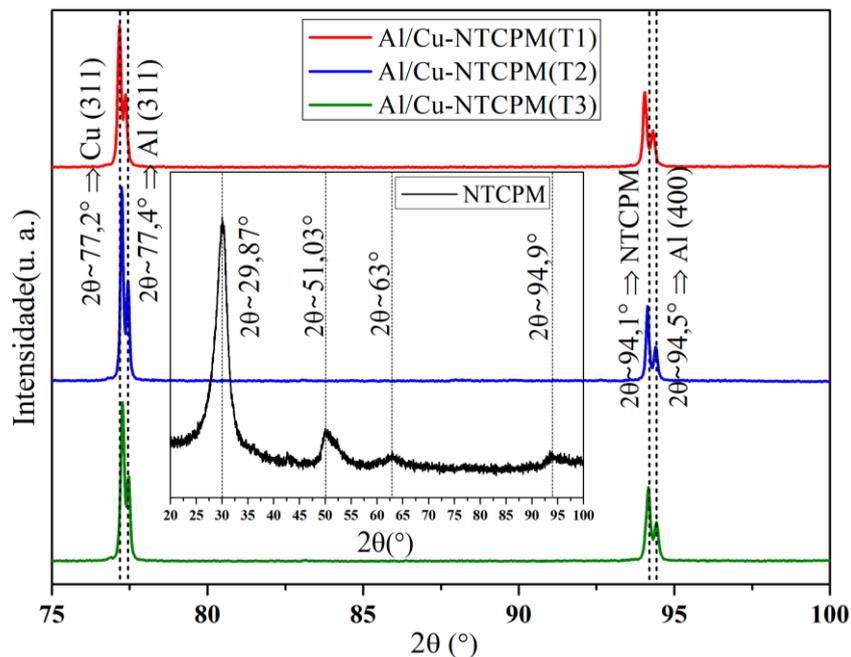
Figura 58 – Gráfico 3D com Padrões de DRX para amostras de NTCPM, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3) na faixa de 2θ variando entre 20° e 140°



Fonte: elaborado pelo próprio autor

A Figura 59 mostra um gráfico com os padrões de DRX das amostras de Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3) na faixa de 2θ variando entre 75° a 100° e para a amostra NTCPM assim como recebidos na faixa entre 20° e 100° . O padrão referente ao NTCPM resalta 4 picos similares às reflexões do grafite em $2\theta \sim 29,87^\circ$, $2\theta \sim 51,03^\circ$, $2\theta \sim 63^\circ$ e $2\theta \sim 94,9^\circ$ com respectivas distâncias interplanares $3,47128 \text{ \AA}$, $2,07678 \text{ \AA}$, $1,71334 \text{ \AA}$ e $1,21378 \text{ \AA}$. Da mesma forma, a difração de picos característicos dos planos grafíticos de NTCPM foram observadas nas amostras revestidas por Cu-NTCPM em $2\theta \sim 94,1^\circ$, com distâncias interplanares de aproximadamente $1,22 \text{ \AA}$, assim como também em Xin He *et al.* (2020). Além disso, um pico característico de alta intensidade da fase do Al é reconhecido em $2\theta \sim 77,4^\circ$ com índice (311) como também é observado nos trabalhos de Bradbury *et al.* (2014), Esawi *et al.* (2011), Mokdad *et al.* (2016), Perez-Bustamante *et al.* (2009) e L. Yan *et al.* (2016). Outrossim, a fase do Al é identificada em $2\theta \sim 94,5^\circ$ com índice (400) como também vistas em Bradbury *et al.* (2014) e Stein *et al.* (2012).

Figura 59- Padrões de DRX para amostras de Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3) na faixa de 2θ variando entre 75° e 100° e para a amostra NTCPM na faixa de 2θ variando entre 20° e 100°

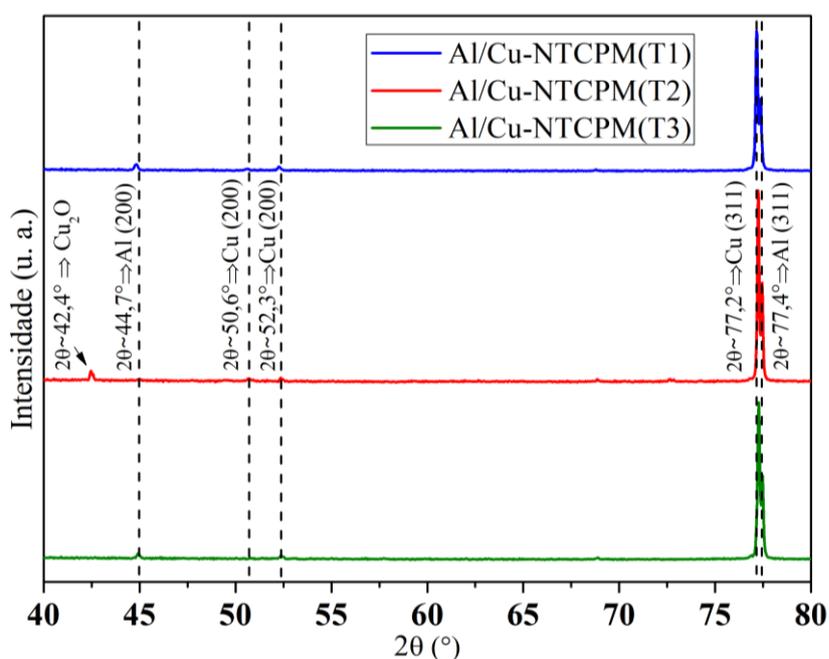


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Segue que, um pico de reflexão do alumínio é apreciado com índice de Miller (200) próximo a $2\theta \sim 44,7^\circ$ semelhante ao encontrado nos trabalhos de Bradbury *et al.* (2014), Esawi *et al.* (2011), Li *et al.* (2020) e Mokdad *et al.* (2016), além disso, resultados análogos são relatados em Liu *et al.* (2020), Rashad *et al.* (2014) e Rodrigues *et al.* (2022). Além de tudo, picos que fazem referência à fase cristalina do Cu com estrutura cúbica de face centrada (CFC) são encontrados em todas as amostras revestidas com Cu-NTCPM em $2\theta \sim 50,6^\circ$; $2\theta \sim$

52,3° e $2\theta \sim 77,2^\circ$ com índices (200), (200) e (311) respectivamente. Isoladamente, no padrão DRX da amostra Al/Cu-NTCPM(T2) se sobressai um pico que está associado a fase do Cu_2O , evidenciando a preferência do crescimento desta fase cristalina na amostra. Em Al/Cu-NTCPM(T1), devido ao tempo de eletrodeposição que foi de 15 min, esta fase não foi observada, enquanto em Al/Cu-NTCPM(T3) ela foi inibida devido a concentração maior de NTCPM (Figura 60).

Figura 60 - Padrões de DRX para amostras Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3) na faixa de 2θ variando entre 40° e 80° mostrando dois picos característicos do Al nos planos (200) e (311), picos característicos do Cu metálico em (200) e (311), além de um pico característico de Cu_2O em Al/Cu-NTCPM(T2)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Para mais, a análise DRX expõe picos intensos nos planos (311) e (400) evidenciando a interação estrutural entre o revestimento de Cu-NTCPM sobre o Al. A sobreposição dos picos do pico de Cu e Al em $2\theta \sim 77^\circ$ revela uma forte adesão entre esses elementos, da mesma forma, a presença simultânea dos picos de NTCPM e Al em $2\theta \sim 94^\circ$ reforça a hipótese de uma interação interfacial eficaz e homogênea do nanocompósito demonstrando assim, a sinergia existente entre os elementos ao revestir o Al utilizando a técnica de eletrodeposição pulsada.

4.1.4. Caracterização elétrica

Portanto, utilizando a Técnica Ponte de Kelvin para medir a resistência de superfície (R_s) nas amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3) foram obtidos os dados médios de R_s (m Ω) verificados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores médios da resistência de superfície R_s (m Ω) da amostra de controle e das amostras triplicatas Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)

Amostra	TC	Al/Cu-NTCPM (T1)			Al/Cu-NTCPM (T2)			Al/Cu-NTCPM (T3)		
		(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
R_s (m Ω)	0,51	0,50	0,49	0,46	0,48	0,37	0,45	0,43	0,39	0,35

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Concordando com a Equação 3.1 e utilizando a média das medições de R_s obtêm-se os seguintes valores para resistividade de superfície (ρ_s), vistos na Tabela 8:

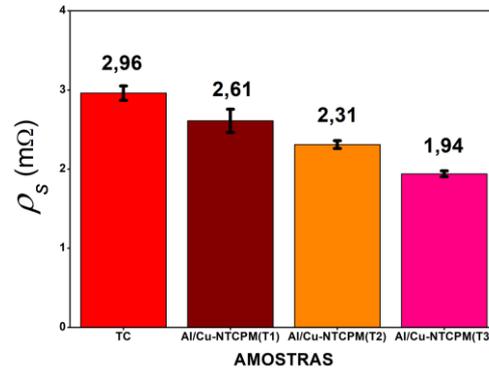
Tabela 8 – Média dos valores de ρ_s (m Ω) das amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)

Amostras	TC	Al/Cu-NTCPM(T1)	Al/Cu-NTCPM(T2)	Al/Cu-NTCPM(T3)
ρ_s (m Ω)	$2,96 \pm 0,09$	$2,61 \pm 0,15$	$2,31 \pm 0,05$	$1,94 \pm 0,04$

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Durante a caracterização elétrica das amostras por meio da técnica de ponte Kelvin, ao medir a R_s e calcular ρ_s e σ_s , observou-se uma diminuição progressiva na R_s e consequentemente em sua ρ_s no decurso das experiências, conforme mostra a Tabela 8. Essa tendência pode ser cientificamente associada aos dados previamente analisados na caracterização morfológica utilizando a MEV-FEG. A diminuição na ρ_s pode ser atribuída à incorporação efetiva do nanocompósito de Cu-NTCPM na matriz de alumínio, conforme evidenciado pelas micrografias. A uniformidade na distribuição do nanocompósito, a presença de NTCPM em áreas porosas e a aderência consistente do filme de Cu-NTCPM contribuíram para uma superfície mais condutora. A evolução positiva no revestimento do nanocompósito ao longo das etapas experimentais reflete-se na melhoria das propriedades elétricas, uma vez que a diminuição da resistência elétrica e resistividade de superfície estão intrinsecamente relacionadas à condução elétrica aprimorada. Assim, a integração de dados provenientes da análise morfológica e elétrica sustenta a conclusão de que a melhora no revestimento do nanocompósito resultou em um incremento substancial em suas propriedades elétricas. Na Figura 61 são observados os valores referentes às médias de ρ_s (m Ω) em cada triplicata, com seus respectivos desvios padrão.

Figura 61 - Gráfico com valores médios de ρ_s ($m\Omega$) e seus respectivos desvios padrão das amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Assim, utilizando a Equação 3.2, que calcula σ como o inverso da ρ obtêm-se os valores de condutividade elétrica superficial (σ_s) (Tabela 9) calculados em Siemens (S). Percebe-se que em Al/Cu-NTCPM(T3) mostrou um aumento de $\sim 52,33\%$ em relação às amostras de controle.

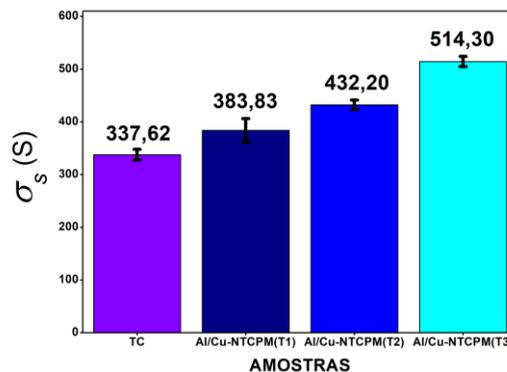
Tabela 9 - Valores médios de σ_s (S) e seus respectivos desvios padrão das amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)

Amostras	TC	Al/Cu-NTCPM(T1)	Al/Cu-NTCPM(T2)	Al/Cu-NTCPM(T3)
σ_s (S)	$337,62 \pm 10,10$	$383,83 \pm 22,26$	$432,20 \pm 9,23$	$514,30 \pm 9,73$

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Assim, com os nanocompósitos Cu-NTCPM bem distribuídos sobre o substrato de alumínio anodizado, foram criadas vias eficientes para o transporte de elétrons, reduzindo assim a R_s e aumentando σ_s . Essa morfologia melhorada, caracterizada pela cobertura uniforme e forte ligação interfacial resultou, portanto, em um aumento notável na σ_s de 337,62 S para 514,30 S (Figura 62) ao comparar as amostras do GRUPO III com a amostra de controle.

Figura 62 – Gráfico com valores médios de σ_s e seus respectivos desvios padrão das amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nesse trabalho, foi investigada especificamente a “condutividade elétrica superficial” (σ_s) das amostras revestidas com o nanocompósito de Cu-NTCPM sobre substratos de alumínio anodizado. Observou-se que, embora a literatura apresente diversos estudos sobre a eletrodeposição de nanocompósitos à base de Cu e NTCs, ainda não há uma consistência de resultados que comprovem de forma conclusiva o aumento de σ_s em nanocompósitos de Cu-NTC revestindo superfícies de alumínio. A maioria dos trabalhos disponíveis foca na condutividade elétrica volumétrica (σ), o que torna este estudo particularmente relevante para preencher essa lacuna. Dessa forma, os resultados aqui apresentados não podem ser diretamente comparados com grande parte das pesquisas existentes, mas contribuem de forma significativa para o entendimento da evolução da (σ_s) em nanocompósitos aplicados em substratos de alumínio, trazendo essa novidade conjuntamente com a utilização da técnica de anodização como preparação para o revestimento através da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada. No entanto, uma comparação relevante pode ser feita com os resultados de Rodrigues (2023), que investigou e caracterizou condutores nanoestruturados de Cu/NTC-f dopados com iodo. Em seu estudo, demonstrou uma melhoria de aproximadamente 18% na σ em relação ao cobre puro, com uma dispersão uniforme no filme fino do condutor nanoestruturado. Embora o foco de ambos os trabalhos seja diferente, o avanço observado na condutividade de nanocompósitos à base de Cu e NTC reforça a importância da integração desses materiais para melhorar as propriedades elétricas de condutores elétricos de Al.

Em seguida, considerando uma distribuição nos grupos de dados, a análise estatística de variância ANOVA foi utilizada para comparar e determinar se houve variações significativas entre os grupos de medidas. Em conformidade com as três eletrodeposições realizadas nas amostras de chapas de Al 3003, utilizando diferentes condições e parâmetros, foi realizado uma análise estatística entre os quatro grupos de medição de σ_s correspondentes as amostras TC, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3) com a intenção de investigar a hipótese nula de que sob essas condições e parâmetros de eletrodeposição adotadas foram obtidos resultados semelhantes sem variações significativas na σ_s dos nanocompósitos. Na Tabela 10 está descrito os resultados da ANOVA obtidos nesta investigação.

Tabela 10 - Resultado da ANOVA para σ_s correspondente às amostras TC, Al/Cu-NTCPM(T1), Al/Cu-NTCPM(T2) e Al/Cu-NTCPM(T3)

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Estatística F	Valor P
Tratamentos	3	170992,18804	56997,39601	293,22725	0
Resíduos	36	6997,66571	194,3796		
Total	39	177989,85375			

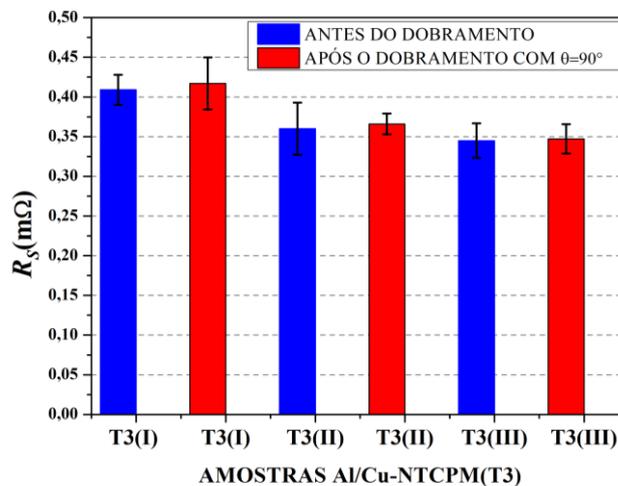
Fonte: elaborado pelo próprio autor

Ao analisar o Valor P (onde $P = 0$), valor menor que o nível de significância estabelecido de 0,05 pode-se concluir que existem pelo menos dois níveis de valores médios de σ_s significativamente diferentes nas amostras e desconsiderar a hipótese nula de que as médias de valores de σ_s são iguais. Essa diferença significativa está relacionada à discrepância de desempenho na σ_s das chapas de Al revestidas, mostrando que as alterações nas características elétricas com o revestimento de Cu e NTCPM utilizando a técnica de anodização e eletrodeposição pulsada tiveram resultados significativos com o aumento de σ_s ao modificar as condições e parâmetros utilizados.

4.1.5. Análise da aderência do nanocompósito Cu-NTCPM

A aderência do revestimento de Cu-NTCPM ao substrato de alumínio foi avaliada por meio de dois testes complementares. O primeiro teste envolveu a medição da R_s das amostras no GRUPO III (Figura 63), que obtiveram os melhores resultados de revestimento, antes e após o dobramento controlado com um ângulo θ de 90° , visando observar possíveis alterações na R_s , que indicariam falhas ou descontinuidades no revestimento.

Figura 63 - Valores médios de R_s das amostras de Al/Cu-NTCPM(T3)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Assim, foi realizada uma análise estatística descritiva com o intuito de obter a média e o desvio padrão do conjunto de dados (Tabela 11).

Tabela 11 - Dados de média da resistência em Ω e seus respectivos desvios padrão das amostras de Al/Cu-NTCPM(T3) antes e depois do dobramento de 90°

Amostra	Resistência (Ω) antes do dobramento de 90°			Resistência (Ω) após o dobramento de 90°		
	T3(I)	T3(II)	T3(III)	T3(I)	T3(II)	T3(III)
Média	0,409	0,281	0,345	0,417	0,366	0,347
Desvio Padrão	0,18829	0,228444	0,21788	0,32891	0,13083	0,18518

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Contudo, supondo que os grupos de dados seguem uma distribuição normal, foi realizada a análise estatística de variância ANOVA para comparar e determinar se houve variações significativas entre os grupos de medidas. Assim, a hipótese nula de que a R_s média nas amostras possuem medidas semelhantes sem variações significativas em seu valor foi analisada. Na Tabela 12 está descrito os resultados da ANOVA obtidos nessa investigação.

Tabela 12 - Resultado da ANOVA para R_s correspondente às amostras de Al/Cu-NTCPM(T3) antes e depois do dobramento de 90°

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Estatística F	Valor P
Tratamentos	5	0,11652	0,0233	0,47505	0,79321
Resíduos	53	2,60009	0,04906		
Total	58	2,71661			

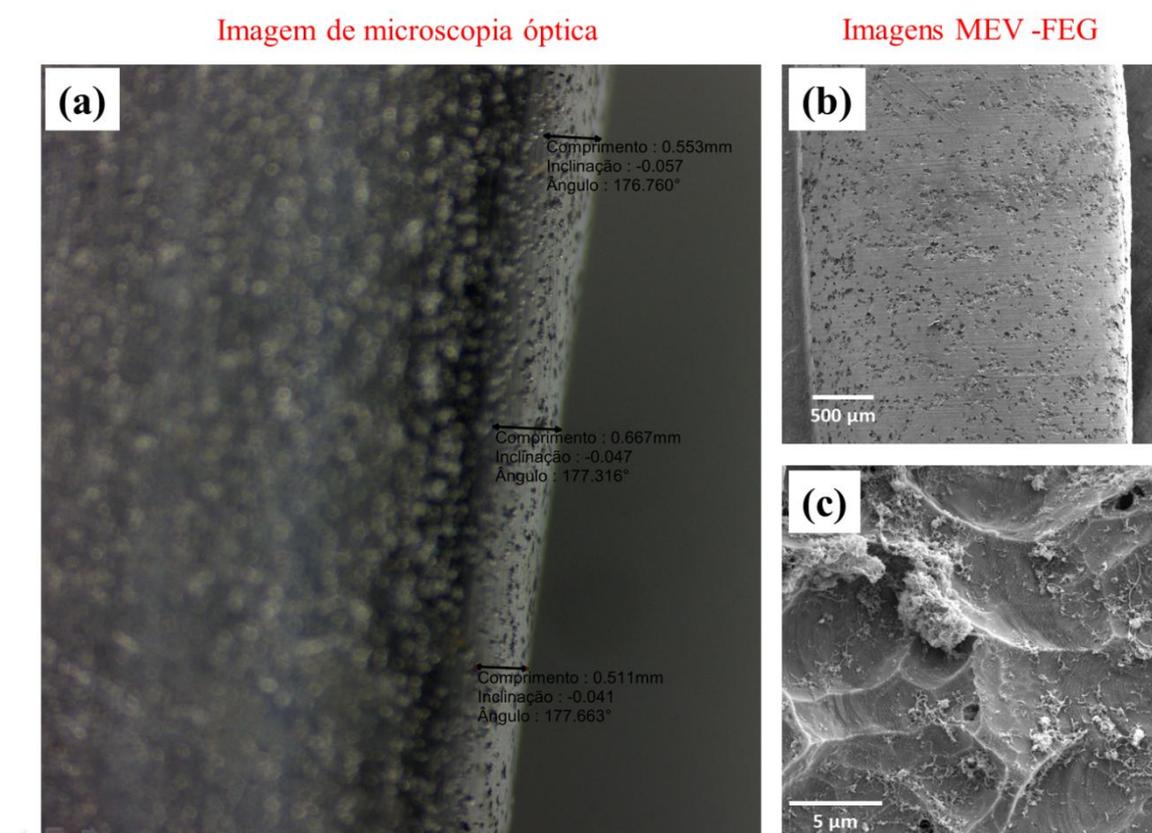
Fonte: elaborado pelo próprio autor

Portanto, ao considerar que o Valor P (onde $P = 0,79321$) é maior que o nível de significância estabelecido de 0,05 pode-se concluir com uma acurácia de 95% que não existem valores médios em R_s significativamente diferentes nas três amostras e que também, elas obtiveram resultados semelhantes e consistentes em seus valores. Dessa forma, comprova-se que o revestimento de Cu-NTCPM aderiu à superfície de maneira efetivamente resistente e que, mesmo após o dobramento, manteve suas características elétricas inalteradas. Da mesma maneira, ao considerar através do valor da Estatística $F = 0,47505$ pode-se confirmar a aceitação da hipótese nula de que as medidas de R_s em cada nível são equivalentes.

O segundo teste de aderência foi realizado através de uma análise da morfologia da superfície, através de imagens microscópicas ópticas e imagens MEV-FEG com foco nas regiões dobradas Figura 64(a), Figura 64(b) e Figura 64(c), para identificar defeitos superficiais, como delaminação ou rachaduras. Dessa forma, os resultados indicaram que o

revestimento mantém uma boa aderência, com pequenas variações na R_s e integridade estrutural após o dobramento. Por isso, mesmo após o dobramento controlado, eles refletem importantes propriedades do nanocompósito e da interface entre o revestimento e o substrato. Logo, pequenas variações na R_s observadas após o dobramento apontam que o revestimento não sofreu grandes discontinuidades ou falhas estruturais significativas. O processo de deposição, aliado ao tratamento de anodização e eletrodeposição, resultou em uma interface forte entre o Cu-NTCPM e o Al. Assim, esse resultado minimiza fenômenos como delaminação, que poderiam ocorrer devido ao estresse mecânico gerado pelo dobramento. A delaminação ou a formação de rachaduras aumentaria a R_s , comprometendo a condutividade elétrica e, por consequência, a funcionalidade do revestimento.

Figura 64 – (a) Imagem de microscopia óptica da amostra Al/Cu-NTCPM(T3) com foco na região de dobramento, (b) e (c) Micrografias MEV-FEG da amostra Al/Cu-NTCPM(T3) mostrando a morfologia da superfície aonde foi realizado o dobramento



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Por outro lado, a análise morfológica via MEV-FEG corrobora esses resultados ao demonstrar que as regiões dobradas não apresentaram defeitos superficiais significativos como rachaduras ou fraturas. Isso evidencia que o revestimento possui uma boa resistência a deformações mecânicas, o que é essencial para materiais que precisam manter suas

propriedades elétricas e mecânicas em condições operacionais que envolvam flexões e dobramentos.

Portanto, o comportamento observado de variações mínimas na R_s , conseqüentemente na ρ_s e σ_s , reflete diretamente na qualidade do revestimento. Analogamente, a melhora de σ_s , com pequenas variações após o dobramento, pode ser conferida à integridade da estrutura dos NTCPM e à forte interface metálica criada entre o Cu e o Al. Os NTCPM, devido suas excelentes propriedades de condução elétrica e sua capacidade de formar redes condutivas tridimensionais quando bem dispersos na matriz metálica são capazes de, mesmo após o dobramento, deixar essa rede intacta. Assim, as vias condutoras continuam eficientes, resultando em uma baixa de ρ_s . Revestimentos que mantêm a condutividade elétrica mesmo após deformações indicam que o processo de deposição criou uma camada robusta e aderente, adequada para aplicações em que o material será submetido a estresse mecânico. Isso comprova que o método de anodização e eletrodeposição por corrente pulsada foi eficaz na criação de um revestimento resistente e funcional, capaz de manter sua integridade elétrica e estrutural em condições exigentes.

4.2. Eletrodeposição em fios de Al liga 1350

Antes de tudo, as amostras serão designadas como Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3). Elas são referentes aos três nanocompósitos constituídos pelo fio de Al 1350 revestido com Cu-NTCPM, cujo foram produzidas através da técnica de eletrodeposição pulsada utilizando padrão e parâmetros iguais ao GRUPO III de experimentos em chapas de Al 3003. Assim, nesta seção serão mostradas as análises de caracterização da morfologia do revestimento, vibracional, estrutural e elétrica.

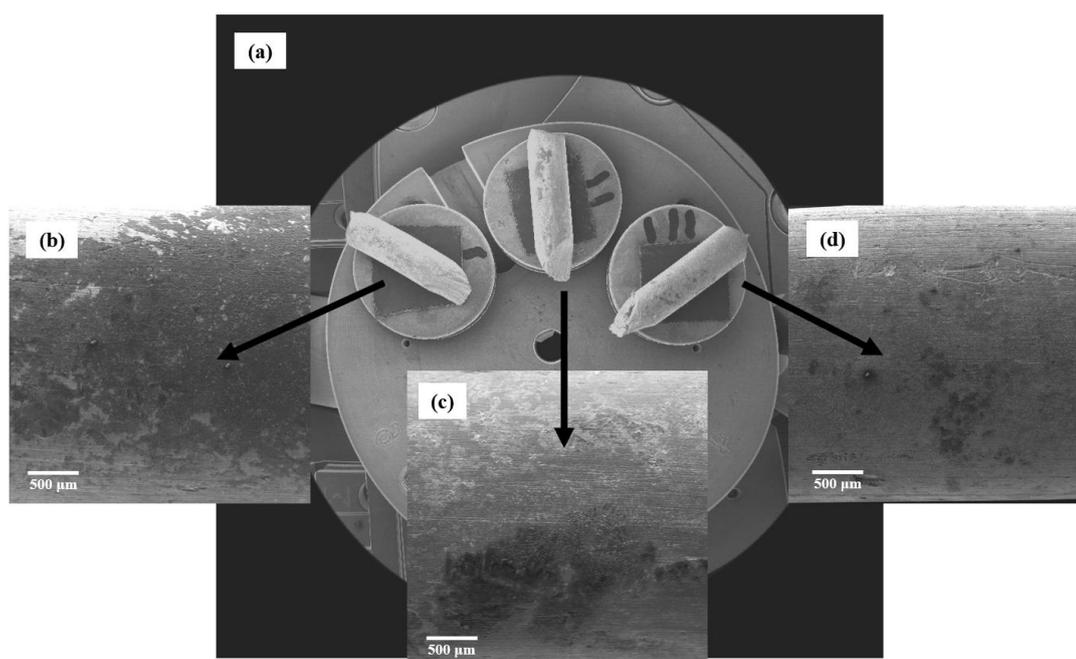
4.2.1. Morfologia do revestimento

Na Figura 65 estão ilustradas micrografias obtidas por MEV_FEG, na qual estão dispostas as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3), todas submetidas a condições experimentais e parâmetros de eletrodeposição idênticos. A Figura 65(a) fornece uma imagem dos fios dispostos sobre os *stubs* e identificados por I, II e III no interior do equipamento, enquanto em Figura 65(b), Figura 65(c) e Figura 65(d) são mostrados detalhes superficiais dos revestimentos com ampliação de $92 \times$ na escala de 500 μm . O propósito desta composição é proporcionar uma visualização comparativa do aspecto

geral da cobertura formada nos fios, permitindo observar a uniformidade, continuidade e distribuição das regiões revestidas.

Apesar das condições idênticas de eletrodeposição, nota-se uma leve diferença entre os fios em termos de homogeneidade superficial e textura do revestimento indicando pequenas variações experimentais do processo. Entretanto, essas variações, são oriundas da sensibilidade de parâmetros não controlados diretamente, como por exemplo, a posição dos fios na célula eletrolítica ou até pequenas variações/flutuações de corrente local, mas que não influenciam na eficiência do revestimento e reprodutibilidade do método de deposição utilizado. Essa conclusão pode ser corroborada com os resultados que serão discutidos posteriormente relacionando o aperfeiçoamento de suas características elétricas com suas mudanças estruturais.

Figura 65 - (a) Micrografias de amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) ampliação de $6\times$ para uma visão geral das amostras (b) (c) e (d) ampliação de $92\times$ evidenciando regiões distintas da morfologia do revestimento

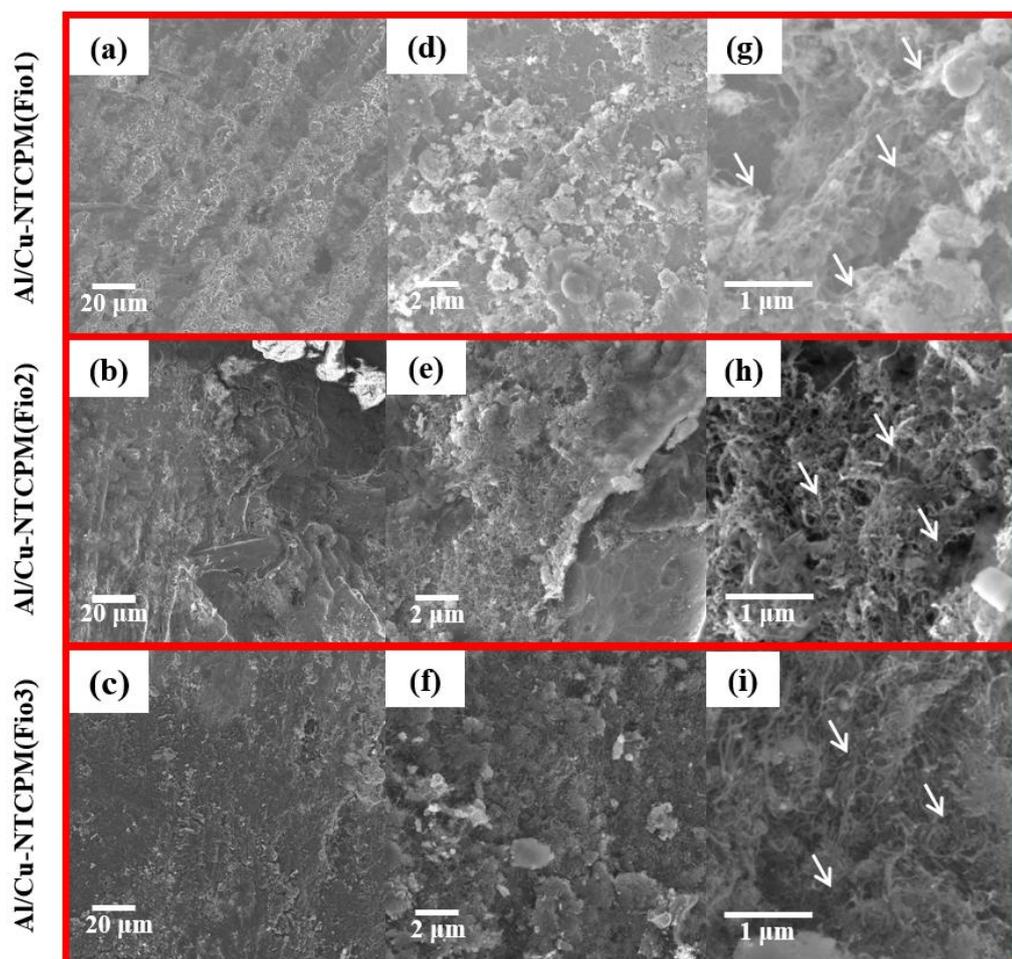


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Na Figura 66 temos as micrografias MEV-FEG das amostras em análise com ampliações crescentes de $3\text{ k}\times$, $25\text{ k}\times$ e $100\text{ k}\times$, com visualizações em escala de $20\text{ }\mu\text{m}$, $2\text{ }\mu\text{m}$ e $1\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente. As imagens deixam evidente a morfologia superficial do revestimento, permitindo uma avaliação comparativa da uniformidade, aderência e distribuição das nanoestruturas. Observa-se que, em todas as amostras, há eficaz cobertura da superfície metálica com regiões homogêneas em larga escala e presença de aglomerações de NTCPM indicadas pelas setas brancas nas imagens de maior ampliação (Figura 66(g-i)). Da

mesma forma. Tais aglomerados indicam a eficiência da técnica de eletrodeposição pulsada na incorporação de Cu-NTCPM no substrato metálico.

Figura 66 - Micrografias de amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3): em (a-c) região com ampliação de 3 k \times ; em (d-f) região com ampliação de 25 k \times ; em (g-i) região com ampliação de 100 k \times

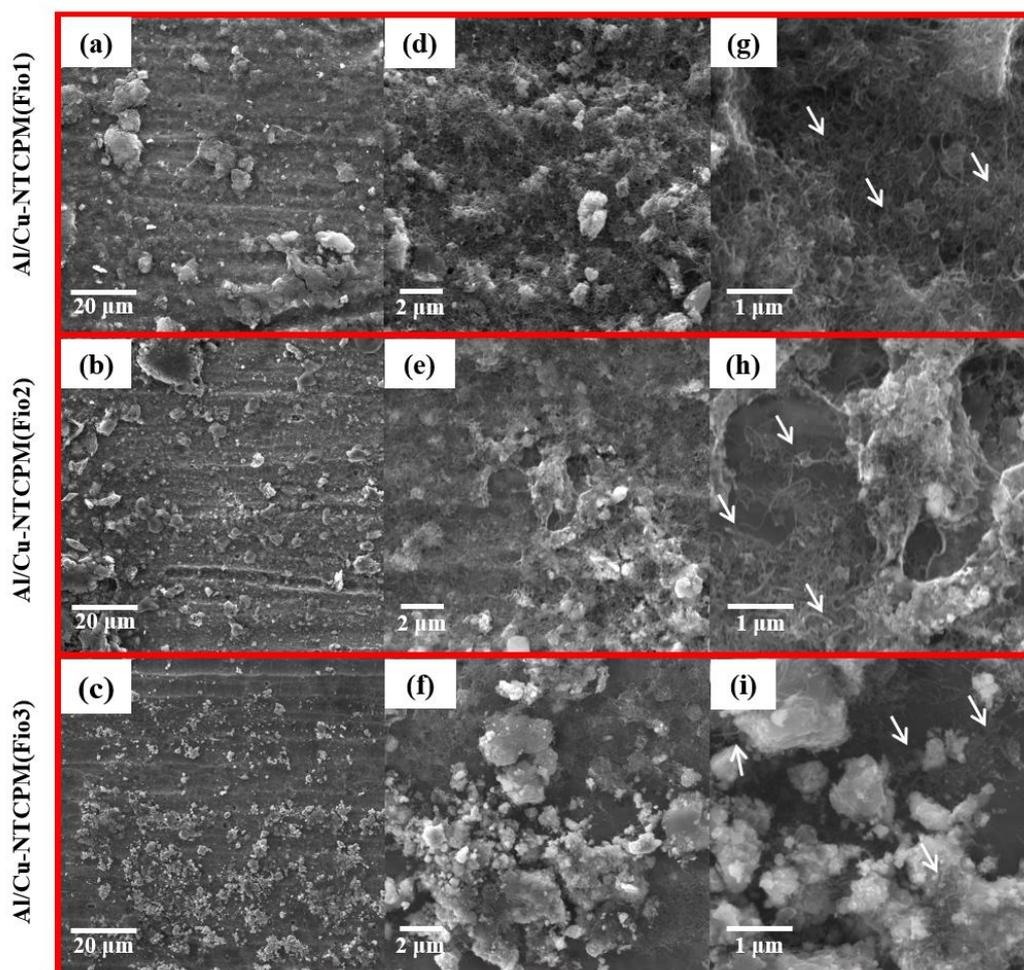


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Por outro lado, a aderência do revestimento é favorecida pela etapa de anodização prévia, que promove a rugosidade da superfície e facilita a ancoragem do nanocompósito, conforme já observado nos experimentos iniciais realizados em chapas de Al 3003, onde a formação de poros durante a anodização contribuiu para a fixação do revestimento. Em comparação com técnicas convencionais de eletrodeposição contínua, o método pulsado empregado demonstrou superioridade em termos de controle morfológico e aderência eficiente do revestimento de Cu-NTCPM, resultando em revestimentos mais uniformes e funcionalmente integrados. Essas características morfológicas são ratificadas nos resultados discutidos posteriormente com o aumento de desempenho elétrico do condutor.

Assim, em outra região de interesse, foram obtidas micrografias MEV-FEG das amostras com ampliações crescentes de 2,77 k \times , 18,5 k \times e 55,4 k \times , com visualizações em escala de 20 μm , 2 μm e 1 μm respectivamente (ver Figura 67). Nela estão ilustrados diferentes aspectos da estrutura morfológica mostrando a forma de aderência e complexidade do revestimento.

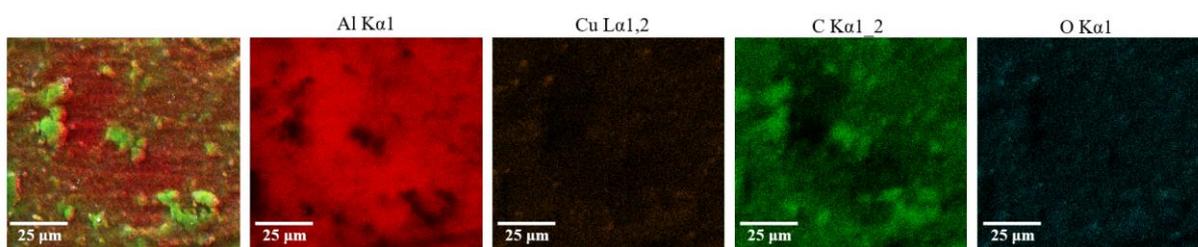
Figura 67 - Micrografias de amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3): em (a-c) região com ampliação de 2,77 k \times ; em (d-f) região com ampliação de 18,5 k \times ; em (g-i) região com ampliação de 55,4 k \times



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Além disso, mapeamentos elementares obtidos por EDS, evidenciando a distribuição espacial dos elementos Al, Cu, C e O (referentes à mesma região analisada na Figura 67), são mostrados nas Figura 68, Figura 69 e Figura 70, respectivamente, para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3). Especificamente, na Figura 68 as regiões em vermelho, laranja, verde e azul indicam, respectivamente, as distribuições dos elementos Al, Cu, C e O. Desse modo, observa-se uma predominância significativa do sinal de C na superfície anodizada do Al, atribuída à deposição eficaz dos NTCPM, o que evidencia uma incorporação eficaz desses nanomateriais durante o processo de eletrodeposição pulsada.

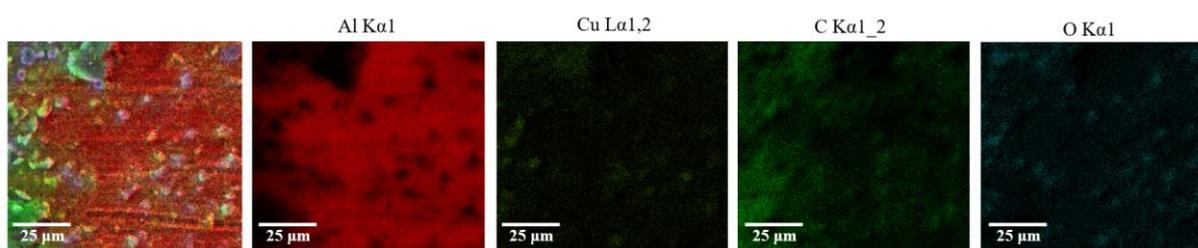
Figura 68 - Mapeamento elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio1)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

De igual modo, no mapeamento elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio2) (Figura 69), pode-se observar as regiões em vermelho, verde escuro, verde e azul indicando, as distribuições dos elementos Al, Cu, C e O, respectivamente. Nesta figura a predominância do elemento C é sustentada em relação ao Cu, mostrando as semelhanças no conteúdo do revestimento entre a triplicata.

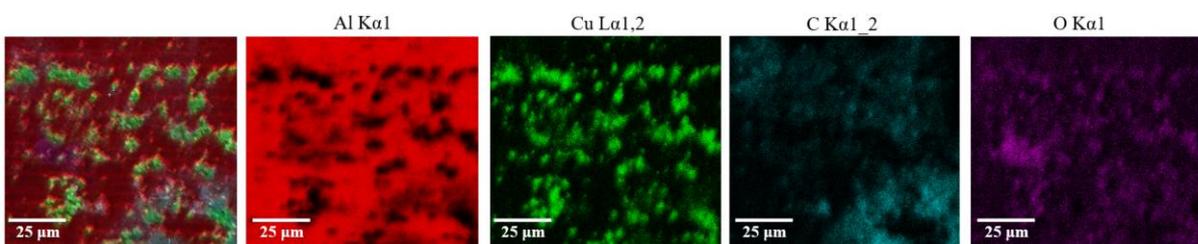
Figura 69 - Mapeamento elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio2)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Similarmente, ao analisar Mapeamento elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio3) (ver Figura 70), temos as regiões em vermelho, verde, azul e púrpura indicando, respectivamente, as distribuições dos elementos Al, Cu, C e O.

Figura 70 - Mapeamento elementar EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio3)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

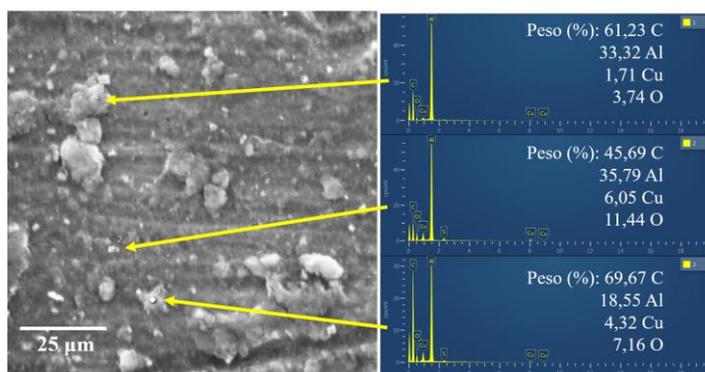
A presença considerável do elemento O nas três amostras está diretamente relacionada à camada de Al_2O_3 formada no processo de anodização. Essa camada anódica, comumente porosa, desempenha papel fundamental na aderência do revestimento, pois atua como base rugosa e quimicamente ativa para a ancoragem do nanocompósito. Comparando os mapas elementares, observa-se que as regiões ricas em O são majoritariamente distintas daquelas onde se concentram o Cu e o C, mostrando que a camada de óxido permanece preservada como substrato e que a deposição posterior se deu sobre maneira seletiva. Isso reforça a

eficiência da técnica de anodização combinada a eletrodeposição pulsada, permitindo não apenas a fixação física, mas também interações eletroquímicas que favorecem a formação de um revestimento aderente e funcional, além de atestar os resultados de aprimoramento de características elétricas.

Além disso, a análise comparativa entre os elementos Cu e C explica que a concentração de C no revestimento é superior, o que mostra que os NTCPM se dispersaram de maneira uniforme e contínua sobre a superfície anodizada. Essa uniformidade contribui não apenas para a integridade morfológica do revestimento, mas também para sua boa aderência ao substrato, reforçando a interação entre o nanocompósito e o Al anodizado. Essa microestrutura homogênea e rica em NTCPM está diretamente relacionada à melhoria das propriedades elétricas observadas nas amostras, uma vez que os NTCPM atuam como condutores eficientes, favorecendo a formação de caminhos contínuos para o transporte de carga elétrica. Tais resultados serão aprofundados na subseção dedicada à caracterização elétrica, onde se evidenciam os efeitos conjuntos da presença de Cu e NTCPM no aumento de σ nos fios revestidos com o nanocompósito.

Avançando com a aplicação da técnica EDS, procedeu-se à caracterização elementar dos compostos químicos em pontos específicos das amostras, visando uma análise qualitativa da superfície que abrange os elementos C, Al, Cu e O. Assim sendo, a Figura 71 - região da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio1) - ilustra, nos pontos 1, 2 e 3, uma concentração acentuada de C com um pequeno percentual de Cu. Isso é considerada uma indicativa de aglomerados do nanocompósito Cu-NTCPM aderidos no substrato de Al com predominância de NTCPM em sua constituição. Esses aglomerados estão diretamente ligados à distribuição não homogênea do campo elétrico durante a eletrodeposição pulsada, o que pode favorecer nucleações localizadas de Cu e a formação e ilhas de NTCPM, observadas como áreas mais densas e tridimensionalmente estruturadas. A análise elementar também mostra a presença significativa do elemento O atribuído à camada anódica, formada previamente no substrato via anodização, que atua como base aderente ao nanocompósito Cu-NTCPM, favorecendo sua fixação mecânica e estabilidade química.

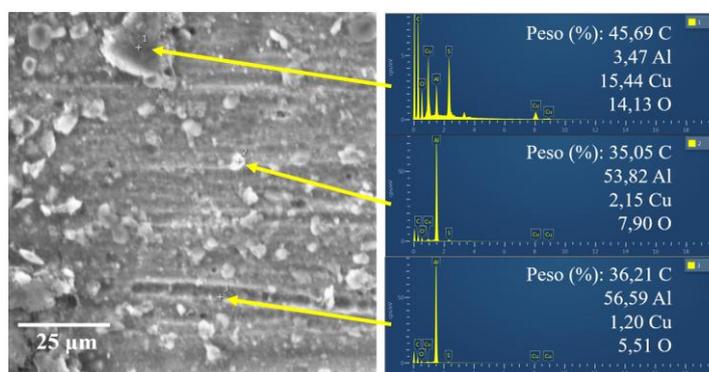
Figura 71 - Caracterização elemental EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio1)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

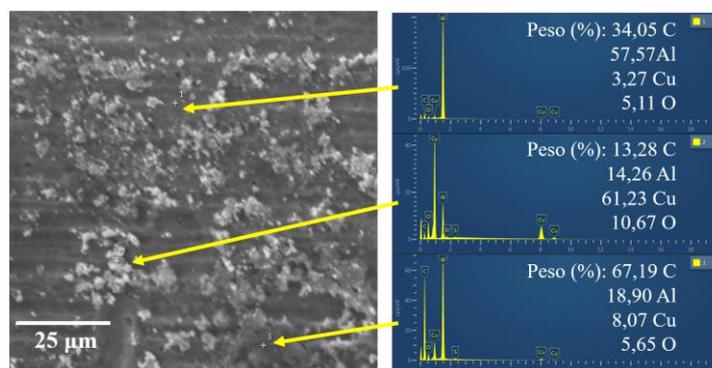
De maneira semelhante, na Figura 72 e Figura 73 são mostrados pontos em que se percebe a concentração predominante de C no revestimento caracterizando a eficácia da aderência dos NTCPM no revestimento. Ao comparar qualitativamente os teores de C com o Cu conclui-se que somente no ponto específico 2 da Figura 73 é identificado um teor maior de Cu no revestimento, mostrando a complexidade da morfologia obtida utilizando a técnica de eletrodeposição pulsada.

Figura 72 - Caracterização elemental EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio2)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Figura 73 - Caracterização elemental EDS da amostra Al/Cu-NTCPM(Fio3)



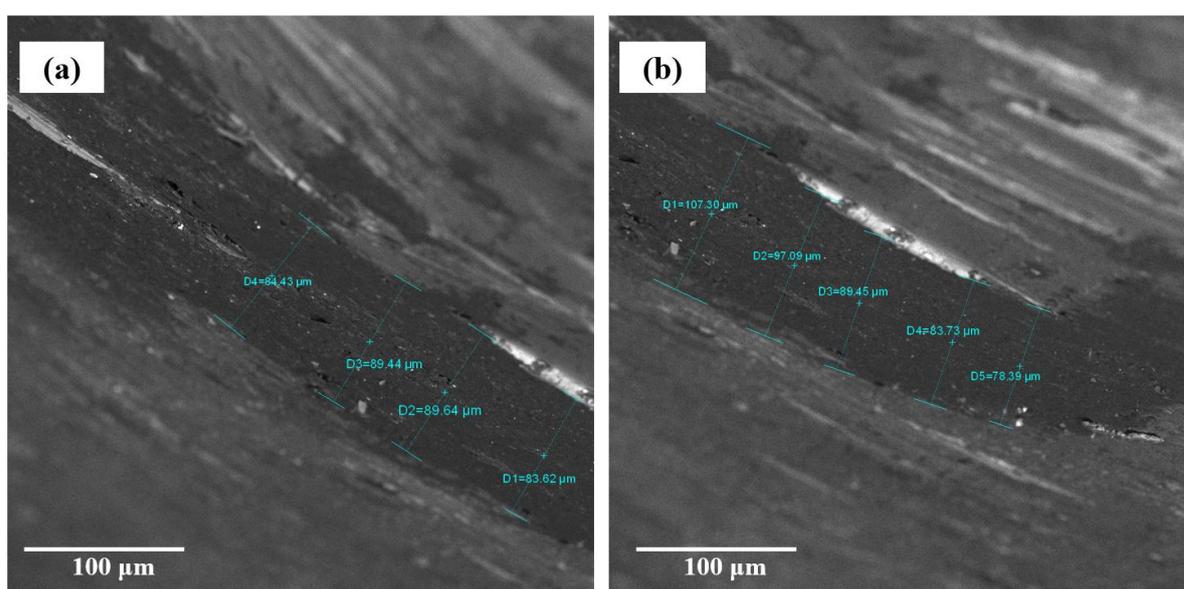
Fonte: elaborado pelo próprio autor

A presença de O concorda com a existência da camada de oxido pré-formada no Al, que não apenas favorece a aderência ao revestimento, mas também contribui para uma

barreira de proteção contra corrosão. Essas características estruturais e de composição estão diretamente ligadas ao desempenho elétrico superior dos fios de Al revestidos, uma vez que a rede de NTCPM proporciona caminhos condutivos eficientes juntamente ao Cu.

Diante do exposto, para finalizar as análises de morfologia do revestimento foi investigada a sua espessura. A Figura 74 mostra imagens em duas regiões distintas (a) e (b) de micrografias MEV-FEG utilizando sinais de elétrons retroespalhados (BSE). Após interações inelásticas com a amostra as imagens podem fornecer informações sobre o contraste gerado em função do número atômico dos elementos presentes.

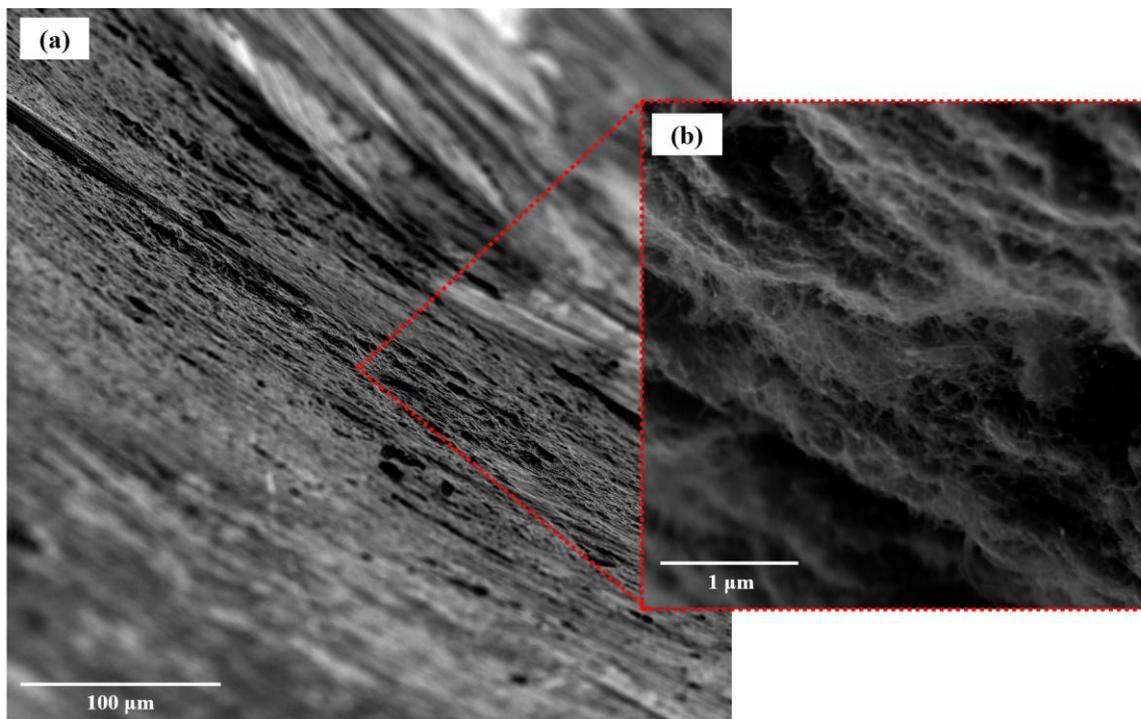
Figura 74 - Micrografias MEV-FEG, obtidas com sinal de BSE, com medidas de espessura do revestimento de Cu-NTCPM



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Assim, foi calculada a média das medidas atingindo o valor de $89,23 \pm 8,59 \mu\text{m}$. Por conseguinte, a Figura 75 mostra micrografias do revestimento de Cu-NTCPM, obtidas através da emissão de sinais com feixes de elétrons secundários (SE), na mesma região da Figura 74(a). Observa-se, principalmente na Figura 75(b) com ampliação de $100 \times$, o revestimento evidenciando a distribuição dos NTCPM em sua espessura.

Figura 75 – (a) micrografia MEV-FEG obtida com SE e ampliação de 1 k \times e em (b) micrografia MEV-FEG obtida com SE e ampliação de 100 k \times



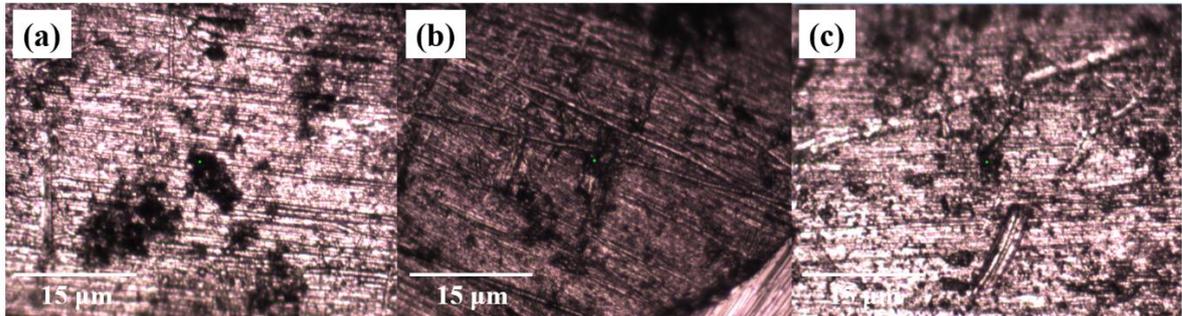
Fonte: elaborado pelo próprio autor

4.2.2. Espectroscopia Raman

Objetivando avaliar a uniformidade dos modos vibracionais e propriedades físicas intrínsecas à estrutura dos revestimentos pelo nanocompósito foram empregadas duas linhas de excitação a laser, nas regiões do vermelho ($\lambda = 633 \text{ nm}$; 1,96 eV) e do verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$; 2,33 eV), durante a aquisição dos espectros Raman. A utilização de diferentes comprimentos de onda permite uma análise mais abrangente das amostras, contribuindo para a detecção de alterações físicas e químicas, como variações nos níveis de dopagem, na quantidade de defeitos (intensidade da banda D) e nas mudanças nos modos G e G', que indicam a ordem estrutural e interações eletrônicas nos NTCPM, além de fornecer um poder de penetração/interação com a amostra, apresentando modos ressonantes característicos de grupos funcionais e acentuar bandas mais fracas.

A Figura 76 mostra micrografias ópticas das regiões onde o espalhamento Raman foi obtido dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3), respectivamente em (a), (b) e (c) aonde é possível ver a morfologia do revestimento de Cu-NTCPM na escala de 15 μm .

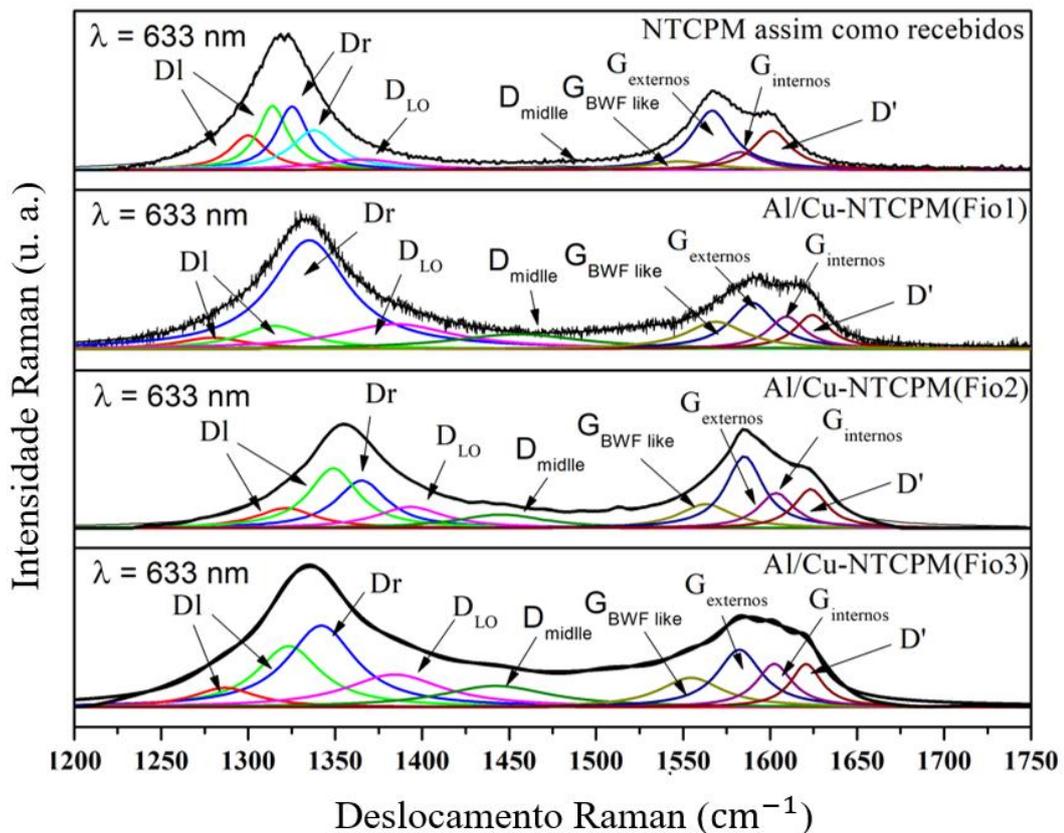
Figura 76 – Micrografias das regiões onde o espalhamento Raman foi obtido dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3), respectivamente em (a), (b) e (c)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Ademais, a Figura 77 apresenta os espectros Raman obtidos para os fios revestidos com o nanocompósito Cu-NTCPM e para os NTCPM assim como recebidos utilizando radiação laser com comprimentos de onda de 633 nm, (linha vermelha).

Figura 77 - Espectros Raman das bandas D e G e suas sub-bandas referentes aos NTCPM assim como recebidos e aos fios revestidos de Cu-NTCPM. Neles, é possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos das sub-bandas pertencentes às bandas D e G. Os espectros foram obtidos através do espalhamento Raman de linha vermelha com $\lambda = 633$ nm

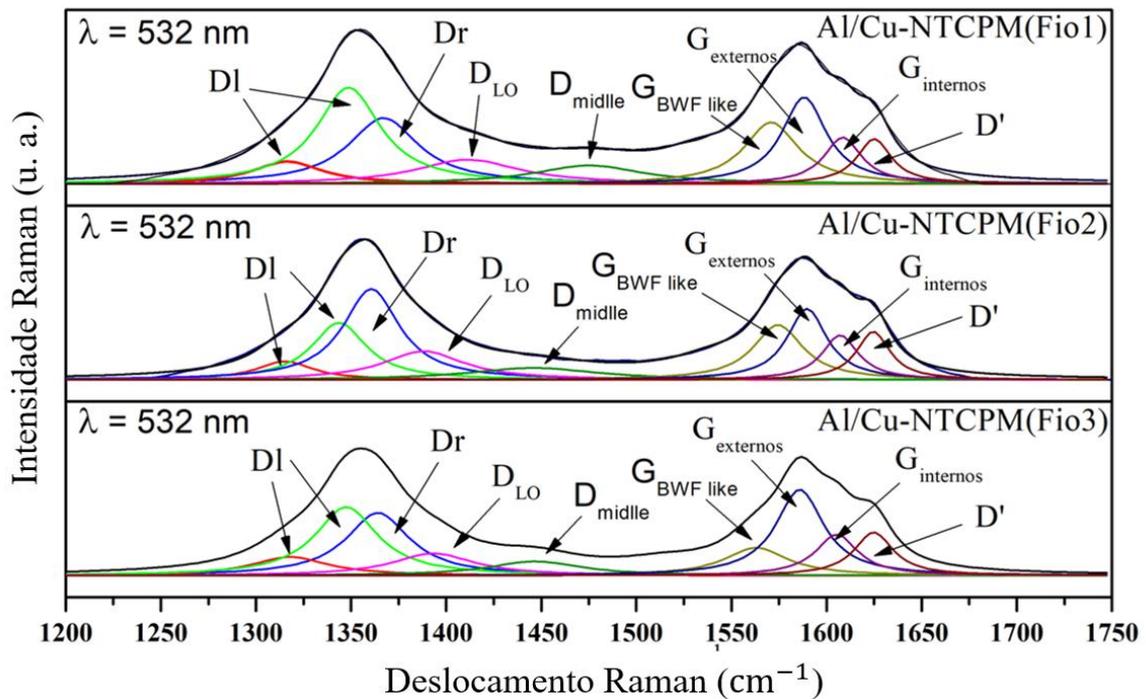


Fonte: elaborado pelo próprio autor

De forma análoga ao observado nas chapas de Al 3003 revestidas com Cu-NTCPM (ver seção 4.1.3), os espectros Raman das amostras de fios revestidos mostraram a presença de múltiplas contribuições dentro das bandas D e G. Já, a Figura 78 mostra o espectro da

banda D e G utilizando radiação laser com comprimentos de onda de 532 nm (linha verde). A resolução dos espectros em sub-bandas evidencia as alterações estruturais e a qualidade dos NTCPM, tanto em seu estado original quanto após o processo de revestimento, sendo fundamental para a análise da interação entre o substrato metálico e a fase dispersa dos NTCPM.

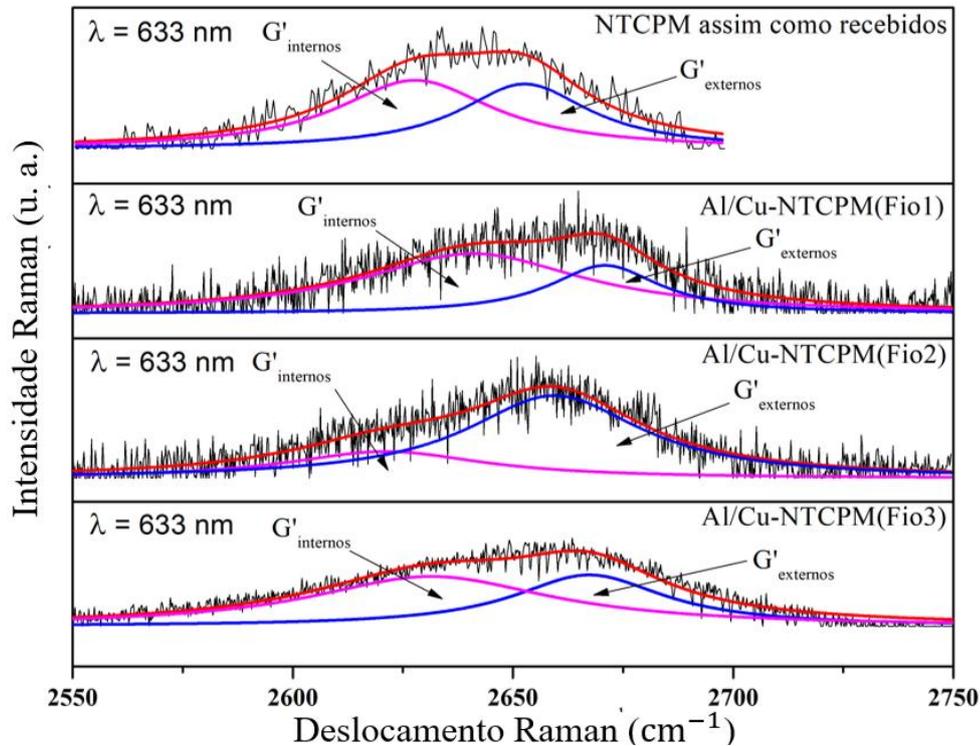
Figura 78 - Espectros Raman das bandas D e G e suas sub-bandas referentes aos fios revestidos de Cu-NTCPM. Neles, é possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos. Os espectros foram obtidos através do espalhamento Raman de linha verde com $\lambda = 532$ nm



Fonte: elaborado pelo próprio autor

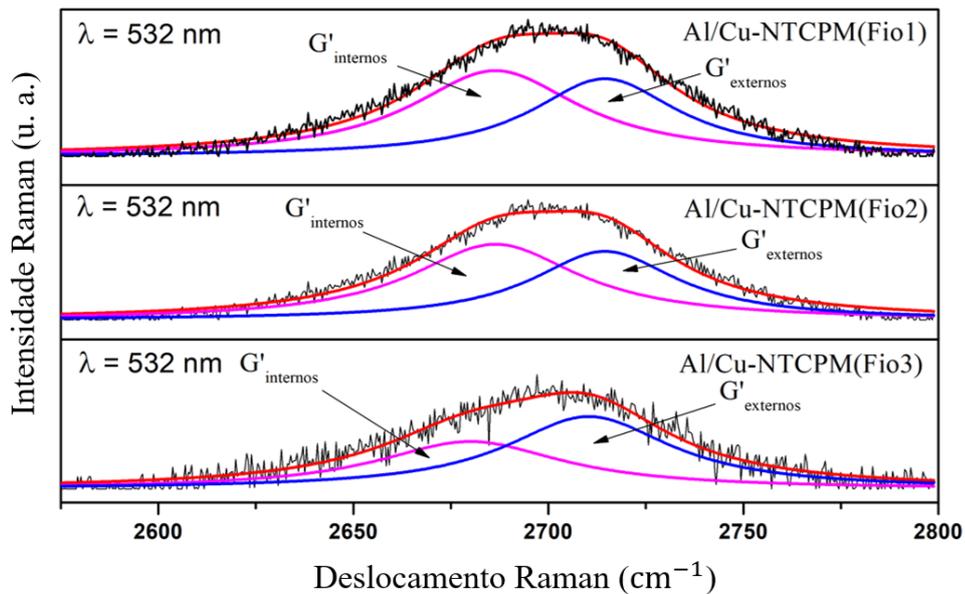
Semelhantemente, a Figura 79 e a Figura 80, apresentam espectros Raman das amostras de fios revestidos com deconvoluções da banda G'. Esses espectros foram adquiridos com radiação laser nas linhas de 633 nm e 532 nm, respectivamente, permitindo uma avaliação comparativa da resposta óptica em diferentes energias de excitação. As sub-bandas G'_{externos} e G'_{internos} , também identificadas nos NTCPM assim como recebidos, são claramente observadas nos fios revestidos, conforme a metodologia proposta por Oliveira *et al.* (2020). A presença dessas sub-bandas está relacionada à distribuição de diâmetros dos NTCPM presentes no nanocompósito como segue: a G'_{internos} é atribuída às camadas mais internas dos NTCPM, enquanto G'_{externos} está associada às camadas mais externas. A persistência e modulação dessas sub-bandas após o processo de eletrodeposição indica a manutenção da estrutura gráfica dos NTCPM no revestimento, apontando uma efetiva incorporação do nanomaterial sobre o substrato de Al.

Figura 79- Espectros Raman da banda G' e suas sub-bandas referentes aos NTCPM assim como recebidos e aos fios revestidos de Cu-NTCPM. Neles, é possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos G'_{internos} e G'_{externos} . Os espectros foram obtidos através do espalhamento Raman de linha vermelha com $\lambda = 633 \text{ nm}$



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Figura 80 - Espectros Raman da banda G' e suas sub-bandas referentes aos fios revestidos de Cu-NTCPM. Neles, é possível observar as deconvoluções obtidas a partir de funções Lorentzianas, que apresentam picos característicos G'_{internos} e G'_{externos} . Os espectros foram obtidos através do espalhamento Raman de linha verde com $\lambda = 532 \text{ nm}$

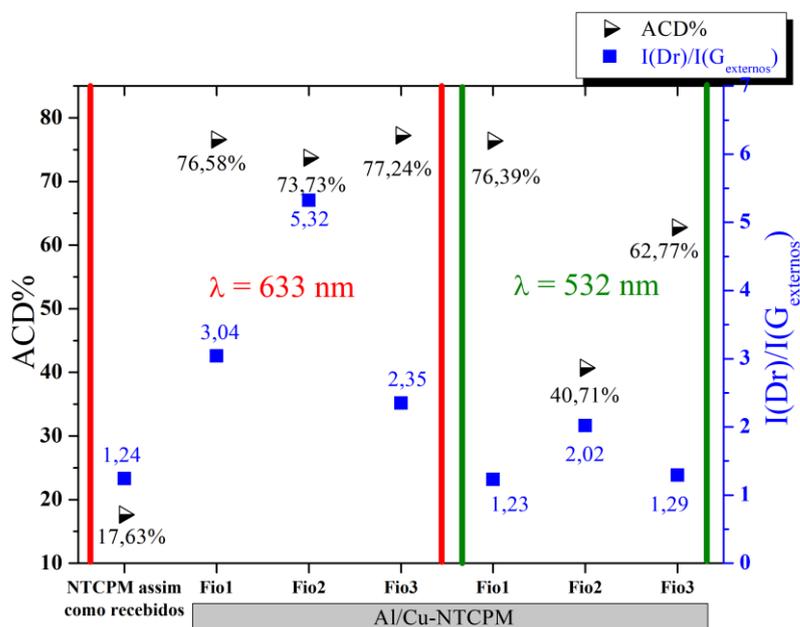


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Nos fios revestidos com o nanocompósito, os valores relação I_D/I_G variaram de acordo com a amostra e a linha de laser utilizada. Para os espectros obtidos com excitação na linha

vermelha ($\lambda = 633 \text{ nm}$), os valores de ID/IG foram de 1,24 para os NTCPM como recebidos e aumentaram para 3,04; 5,32 e 2,35 nas amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3), respectivamente. Esses resultados indicam variações significativas no nível de defeitos induzidos no material após o processo de eletrodeposição, sendo mais expressivo na amostra Al/Cu-NTCPM(Fio2), possivelmente em função de uma maior aderência superficial dos NTCPM na área do fio caracterizada. Complementarmente, o grau de carbono amorfo (ACD) presente nos fios foi avaliado conforme definido na Equação 4.1. Os valores de ACD obtidos variaram de 17,63% para os NTCPM como recebidos, até 76,58%; 73,73% e 77,24% para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) (linha vermelha), e 76,39%; 40,71% e 62,77% para as mesmas amostras na linha verde. O aumento significativo dos valores de ACD% nas amostras revestidas representa a maior quantidade de carbono amorfo resultante das modificações estruturais promovidas durante a eletrodeposição, corroborando os resultados obtidos pela relação ID/IG e confirmando a maior desordem nas camadas externas dos NTCPM incorporados ao revestimento dos fios de Al (Figura 81).

Figura 81 - Razões de intensidade de pico relacionadas aos defeitos e grafitação dos tubos mais externos $I_{Dr}/I_{G_{\text{externos}}}$ e ACD%



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Em síntese, na Tabela 13 estão exibidos, respectivamente, os valores dos picos centrados referentes às bandas D e G (espalhamento Raman de primeira ordem) obtidos através de deconvoluções com Lorentzianas no espectro Raman da amostra de NTCPM assim

como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3).

Tabela 13 - Picos Raman das bandas de primeira ordem D e G obtidos através de deconvoluções Lorentzianas (cm⁻¹) referentes aos NTCPM assim como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) para as linhas de laser com $\lambda = 633$ nm e $\lambda = 532$ nm

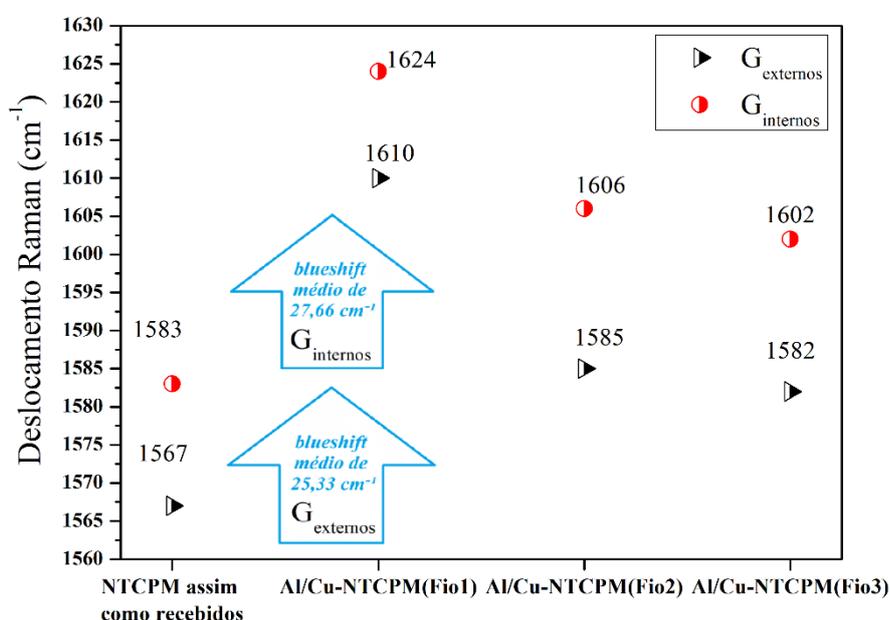
λ (nm)	Amostra	D/1	D/2	D _r	D _{LO}	D _{middle}	G _{BWF} like	G _{externos}	G _{internos}	D'
633	NTCPM assim como recebidos	1292	1314	1327	1350	1481	1548	1567	1583	1601
	Al/Cu-NTCPM (Fio1)	1280	1315	1335	1385	1455	1569	1590	1610	1624
	Al/Cu-NTCPM (Fio2)	1326	1348	1364	1391	1451	1558	1585	1606	1624
	Al/Cu-NTCPM (Fio3)	1287	1323	1342	1384	1442	1555	1582	1602	1621
532	Al/Cu-NTCPM (Fio1)	1319	1351	1371	1425	1505	1567	1586	1606	1624
	Al/Cu-NTCPM (Fio2)	1316	1344	1360	1389	1451	1554	1583	1603	1623
	Al/Cu-NTCPM (Fio3)	1317	1347	1363	1390	1450	1560	1586	1606	1625

Fonte: elaborado pelo próprio autor

A Figura 82 exibe um gráfico com o deslocamento da frequência dos picos Raman nas sub-bandas G_{externos} e G_{internos}. Nele pode-se perceber um *blueshift* ao comparar os fios revestidos com Cu-NTCPM com os NTCPM assim como recebidos com deslocamentos médios de 25,33 cm⁻¹ e 27,66 cm⁻¹ respectivamente, refletindo assim as alterações no ambiente eletrônico e estrutural dos NTCPM decorrentes do processo de eletrodeposição. Esse deslocamento para frequências mais altas podem ser relacionados, predominantemente, a dois fenômenos: a tensão mecânica induzida pela incorporação dos NTCPM no metal ou a transferência de carga entre os NTCPM e o substrato metálico. A tensão mecânica gerada durante o revestimento parcial ou total dos NTCPM por Cu pode comprimir ligeiramente a estrutura gráfica, promovendo assim o *blueshift*. A eletrodeposição pode introduzir dopagem *p* nos NTCPM, resultando em um aumento de cargas positivas que intensificam as forças de ligação dos átomos de carbono, contribuindo dessa forma para o deslocamento dos modos vibracionais da banda G para maiores frequências. Adicionalmente, esse efeito está intimamente ligado ao aumento da condutividade elétrica observado nos fios revestidos, como será visto na análise de caracterização elétrica. A interação entre NTCPM e Cu não apenas

reforça o acoplamento eletrônico entre as fases, como também otimiza as pontes de condução ao longo da interface metal/NTCPM. Tal sinergia eletrônica pode ser parcialmente inferida pelo deslocamento das bandas Raman, mostrando que a densidade eletrônica dos NTCPM foi modificada pela deposição metálica, o que, em última análise, favorece o transporte de cargas. O conjunto desses resultados reforça a hipótese de que o processo de eletrodeposição, além de efetuar o revestimento físico dos NTCPM nos fios de Al, promove também uma reconfiguração eletrônica que contribui diretamente para a melhoria do desempenho elétrico do material.

Figura 82 - Gráfico para análise do deslocamento da frequência dos picos Raman nas sub-bandas G_{externos} e G_{internos} . Nele pode-se perceber um *blueshift* ao comparar os fios revestidos com Cu-NTCPM com os NTCPM assim como recebidos



Fonte: elaborado pelo próprio autor

A Tabela 14 mostra os valores dos picos Raman da banda de segunda ordem G' obtidos através de deconvoluções Lorentzianas (cm^{-1}) referentes aos NTCPM assim como recebidos e dos fios revestidos por Cu-NTCPM nas linhas de laser com $\lambda = 633 \text{ nm}$ e $\lambda = 532 \text{ nm}$. Dessa maneira, é observado que ambas as componentes G' também apresentaram deslocamentos para altas frequências.

Tabela 14 - Picos Raman da banda de segunda ordem G' obtidos através de deconvoluções Lorentzianas (cm^{-1}) referentes aos NTCPM assim como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) para as linhas de laser com $\lambda = 633 \text{ nm}$ e $\lambda = 532 \text{ nm}$

λ (nm)	Amostra	G'_{internos}	G'_{externos}
633	NTCPM assim como recebidos	2628	2653
	Al/Cu-NTCPM(Fio1)	2641	2671
	Al/Cu-NTCPM(Fio2)	2621	2659
	Al/Cu-NTCPM(Fio3)	2631	2667
523	Al/Cu-NTCPM(Fio1)	2686	2715
	Al/Cu-NTCPM(Fio2)	2683	2711
	Al/Cu-NTCPM(Fio3)	2680	2710

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Na Tabela 15, temos os valores obtidos de FWHM em relação às bandas G e G'.

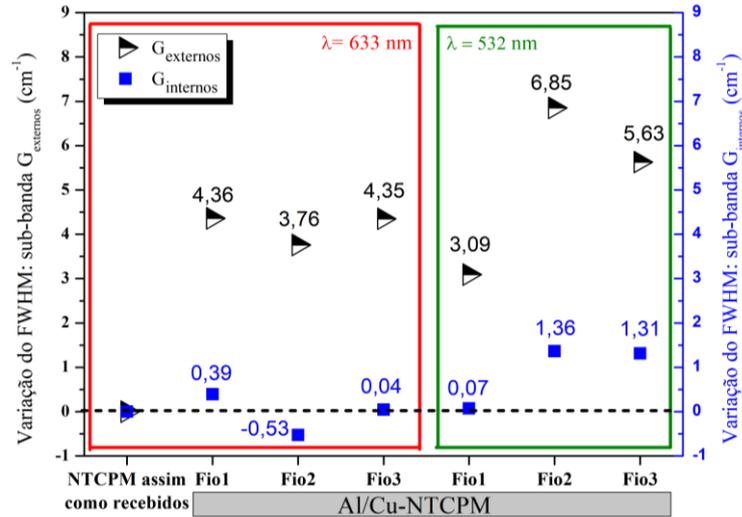
Tabela 15 - Valores de FWHM das sub-bandas G_{externos} , G_{internos} , G'_{internos} e G'_{externos} obtidos dos NTCPM assim como recebidos e dos nanocompósitos Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) para as linhas de laser com $\lambda = 633 \text{ nm}$ e $\lambda = 532 \text{ nm}$

λ (nm)	Amostra	G_{externos}	G_{internos}	G'_{internos}	G'_{externos}
633	NTCPM assim como recebidos	$27 \pm 3,0$	$25 \pm 3,0$	$45 \pm 2,5$	$36 \pm 2,0$
	Al/Cu-NTCPM(Fio1)	$31 \pm 1,6$	$25 \pm 1,7$	$61 \pm 1,7$	$30 \pm 1,9$
	Al/Cu-NTCPM(Fio2)	$30 \pm 2,8$	$24 \pm 3,0$	$54 \pm 3,0$	$49 \pm 1,1$
	Al/Cu-NTCPM(Fio3)	$31 \pm 1,5$	$25 \pm 1,5$	$67 \pm 1,2$	$42 \pm 1,1$
532	Al/Cu-NTCPM(Fio1)	$30 \pm 3,0$	$25 \pm 3,0$	$52 \pm 0,9$	$46 \pm 1,0$
	Al/Cu-NTCPM(Fio2)	$34 \pm 3,0$	$26 \pm 3,0$	$52 \pm 1,6$	$54 \pm 0,8$
	Al/Cu-NTCPM(Fio3)	$33 \pm 2,9$	$26 \pm 3,0$	$58 \pm 2,3$	$52 \pm 1,6$

Fonte: elaborado pelo próprio autor

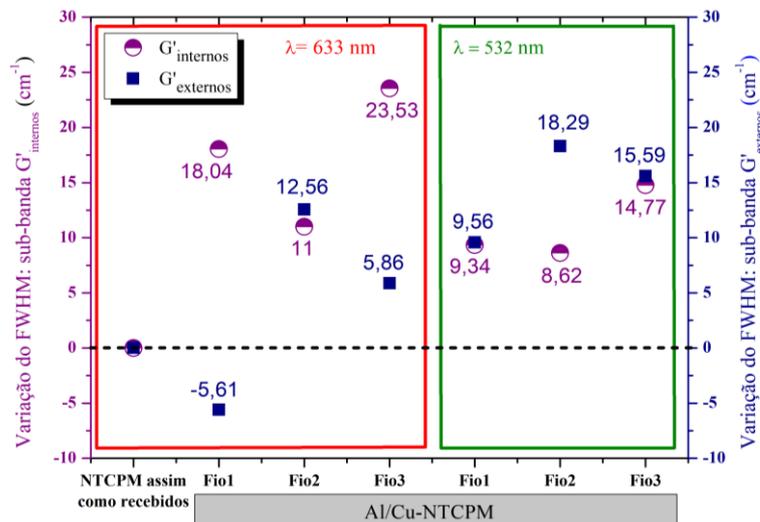
A Figura 83 exibe um gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G_{externos} e G_{internos} comparando as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) com os NTCPM assim como recebidos na base do laser na linha vermelha ($\lambda = 633$) e também na linha verde ($\lambda = 532$) para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3). De maneira análoga, na Figura 84 está sendo exibido um gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G'_{externos} e G'_{internos} .

Figura 83 - Gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G_{externos} e G_{internos} comparando às amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) com os NTCPM assim como recebidos na base do laser na linha vermelha ($\lambda = 633$ nm) e também na linha verde ($\lambda = 532$ nm) para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Figura 84 - Gráfico mostrando a variação do FWHM das sub-bandas G'_{externos} e G'_{internos} comparando às amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) com os NTCPM assim como recebidos na base do laser na linha vermelha ($\lambda = 633$ nm) e também na linha verde ($\lambda = 532$ nm) para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

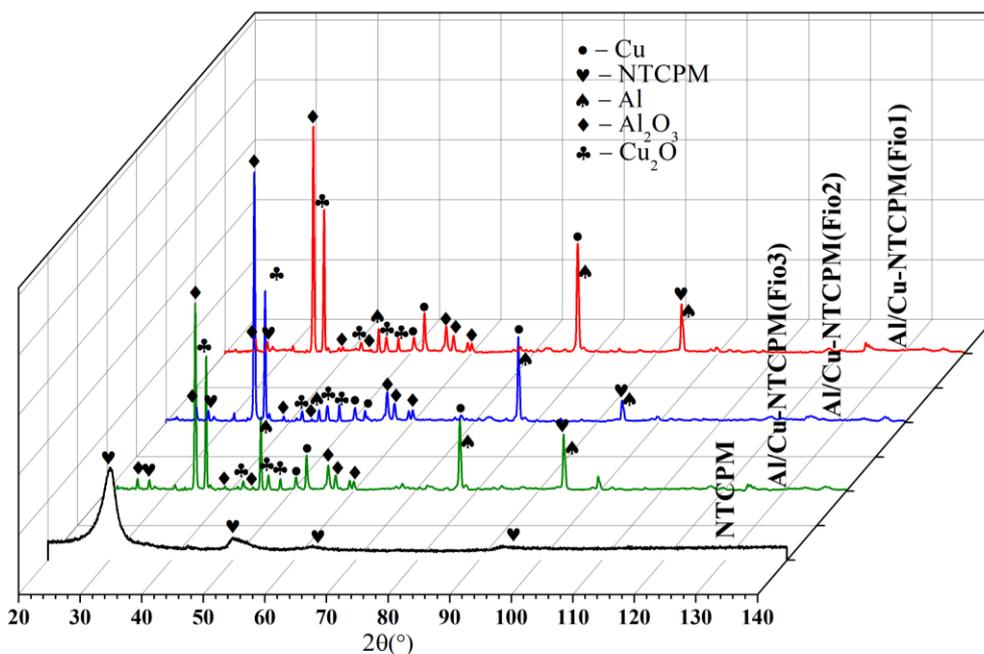
Com base nos dados experimentais de FWHM obtidos para os fios de Al revestidos com Cu-NTCPM, observa-se uma tendência clara de variação na largura das sub-bandas G'_{externos} e G'_{internos} , tanto sob excitação por laser vermelho quanto em laser verde. Em particular, a sub-banda G'_{internos} , altamente sensível ao *doping*, apresentou um alargamento significativo em todas as amostras revestidas quando comparadas ao NTCPM assim como

recebidos, com valores médios subindo de $45 \pm 2,5 \text{ cm}^{-1}$ para até $67 \pm 1,2 \text{ cm}^{-1}$. Esse aumento do FWHM aponta para uma maior desordem vibracional interparedes e apontam uma intensificação maior dos efeitos de *doping* nas amostras. Essa interpretação é reforçada pelas observações morfológicas realizadas por MEV, que evidenciaram heterogeneidades superficiais e diferentes graus de cobertura entre as amostras considerando uma interação mais intensa entre os NTCPM e o Cu, possivelmente decorrente de um acoplamento elétron-fonôn mais eficiente e sem perda de energia. Tal comportamento está em consonância com os aumentos observados na condutividade elétrica dos fios após o revestimento, demonstrando que o alargamento de FWHM, neste contexto, está associado não apenas à desordem estrutural, mas também à intensificação de dopagem e do acoplamento elétron-fônôn.

4.2.3. Difractogramas de raios X

A Figura 85 exibe os padrões de DRX, na faixa de 2θ variando entre 20° e 140° , para as amostras em pó dos NTCPM e fios de alumínio revestidos com o nanocompósito Al/Cu-NTCPM: Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3). Nela estão identificados os compostos encontrados de acordo com os picos observados em cada padrão.

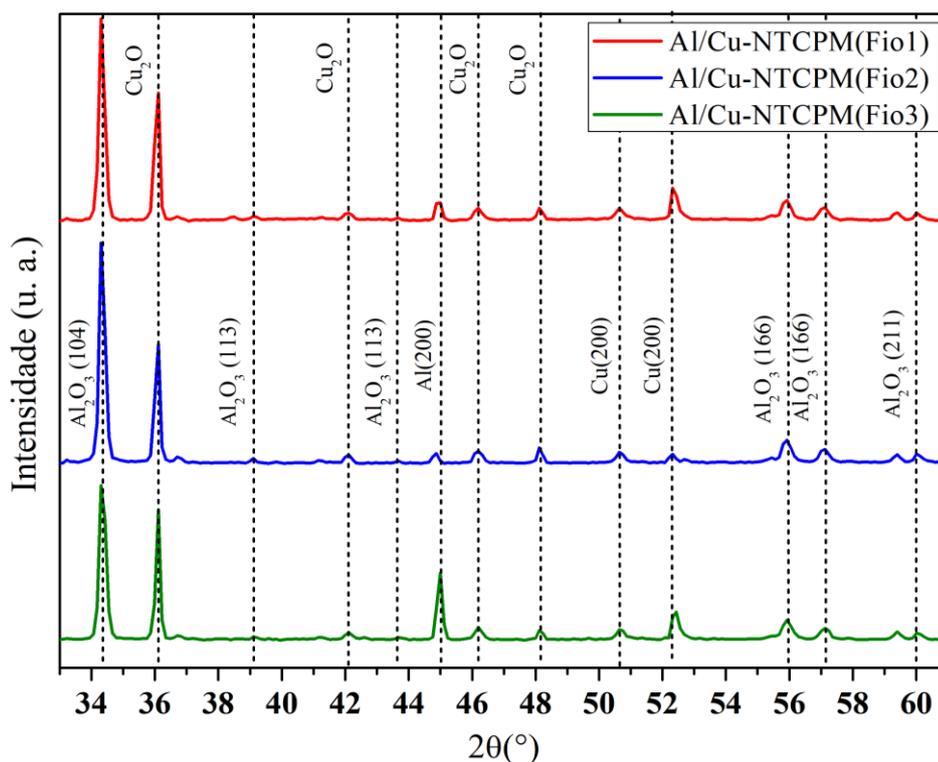
Figura 85 - Gráfico 3D com Padrões de DRX para amostras de NTCPM, Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) na faixa de 2θ variando entre 20° e 140°



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Assim, na Figura 86, picos de difração do Al são observados com índice de Miller (200) em $2\theta \sim 44,70^\circ$ tal qual encontrado nas pesquisas de Bradbury *et al.* (2014), Esawi *et al.* (2011), Li *et al.* (2020) e Mokdad *et al.* (2016). Ademais, um pico de difração de alta intensidade em $2\theta \sim 34,31^\circ$ no plano (104) da formação da fase de Óxido de Alumínio (Al_2O_3) é obtido nos padrões DRX dos fios revestidos. E, de maneira menos intensa, é localizado em ângulos $2\theta \sim 39,11^\circ$ (113), $2\theta \sim 43,67^\circ$ (113), $2\theta \sim 55,92^\circ$ (116), $2\theta \sim 57,3^\circ$ (116) e $2\theta \sim 60,00^\circ$ (211), como semelhantemente visto no trabalho de Novais *et al.* (2019). Além disto, um pico de difração de alta intensidade em $2\theta \sim 36,7^\circ$ e dois picos de difração com baixa intensidade da fase de óxido de cobre (Cu_2O) são observados em $2\theta \sim 42,11^\circ$, $2\theta \sim 46,19^\circ$ e $2\theta \sim 48,11^\circ$ como relatados nos trabalhos de Mandal *et al.* (2018), Mierczynski *et al.* (2016), Rostami *et al.* (2016) e Kozonoe *et al.* (2019). Além de tudo, picos que fazem referência à fase cristalina do Cu CFC são apreciados em $2\theta \sim 50,6^\circ$ e $2\theta \sim 52,3^\circ$ com índice de Miller (200).

Figura 86 - Padrões de DRX, na faixa de 2θ variando entre 33° e 61° , para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)

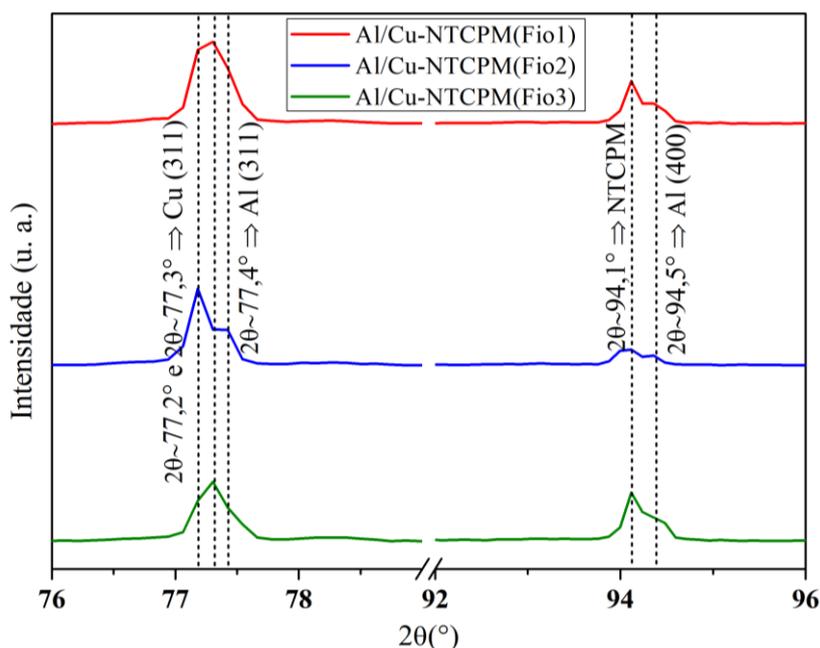


Fonte: elaborado pelo próprio autor

A Figura 87 mostra Padrões de DRX, na faixa de 2θ variando entre 76° e 96° , para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3). Nela está revelado picos de difração da fase cristalina do Cu em (111) da mesma forma que foi analisada em Darabi *et al.* (2020), Dezfulizadeh *et al.* (2021) Uysaletal *et al.* (2014) e Wang *et*

al. (2004). Também, picos característicos do Al em (311) próximos ao ângulo $2\theta = 77,4^\circ$ (Bradbury *et al.*, 2014), (Esawi *et al.*, 2011), (Mokdad *et al.*, 2016) e (Perez-Bustamante *et al.*, 2009) e (L. Yan *et al.*, 2016). Além do mais, a fase do Al é identificada em $2\theta \sim 94,5^\circ$ com índice (400) como também observado em Bradbury *et al.* (2014) e Stein *et al.* (2012). A análise do gráfico aponta para uma interação estrutural entre o revestimento de Cu-NTCPM sobre o Al expondo picos intensos característicos dos compostos ao difratar em planos cristalográficos iguais, evidenciando assim a efetividade do revestimento. Uniformemente, a sobreposição dos picos do pico de Cu e Al em $2\theta \sim 77^\circ$ mostra uma forte adesão entre esses elementos, assim como em $2\theta \sim 94^\circ$ onde a presença conjunta dos picos de NTCPM, com $2\theta \sim 94,1^\circ$, e do Al (400) também reforça a hipótese de uma interação interfacial eficaz e homogênea do nanocompósito demonstrando assim, a mesma sinergia existente entre os elementos já obtida nos resultados anteriores de eletrodeposição de Cu-NTCPM nas chapas de Al Liga 3003.

Figura 87 - Padrões de DRX, na faixa de 2θ variando entre 76° e 96° , para as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)



Fonte: elaborado pelo próprio autor

De maneira semelhante ao ocorrido no pico próximo a $2\theta \sim 94,1^\circ$, foram também reconhecidos padrões de difração dos NTCPM em $2\theta \sim 26,8^\circ$ que é atribuído como a reflexão da estrutura gráfica hexagonal no plano (002) como pode-se observar voltando o olhar para a Figura 85. Esse é um pico de difração comum característico dos NTCPM, podendo também ser vistos nos trabalhos de Genova *et al.* (2015), He *et al.* (2020), Poirier *et al.* (2009), Rikhtegar *et al.* (2017). Para mais, ao calcular as razões de intensidade do Cu_2O em $2\theta \sim 42,4^\circ$

com a do Cu (111) em $2\theta \sim 77,2^\circ$; chega-se aos valores 0,1; 0,12 e 0,14 correspondentes às amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) respectivamente. Assim, conclui-se que a formação das fases de Cu_2O e Cu (111) são uniformes.

4.2.4. Caracterização elétrica

Com a metodologia descrita no item 3.3.5 foram realizadas medidas de resistência nos fios de Al liga 1350 sem revestimento (amostra de controle) e nos fios revestidos com Cu e NTCPM, respectivamente Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3). Dessa forma, com os dados obtidos foram calculadas as condutividades volumétricas elétricas (σ) respectivas de cada fio, assim como suas porcentagens em relação à condutividade elétrica do fio de cobre recozido (%IACS). Para analisar e comparar o conjunto de medidas realizadas foi feito primeiramente uma análise estatística descritiva observando média e desvio padrão do conjunto de dados (Tabela 16).

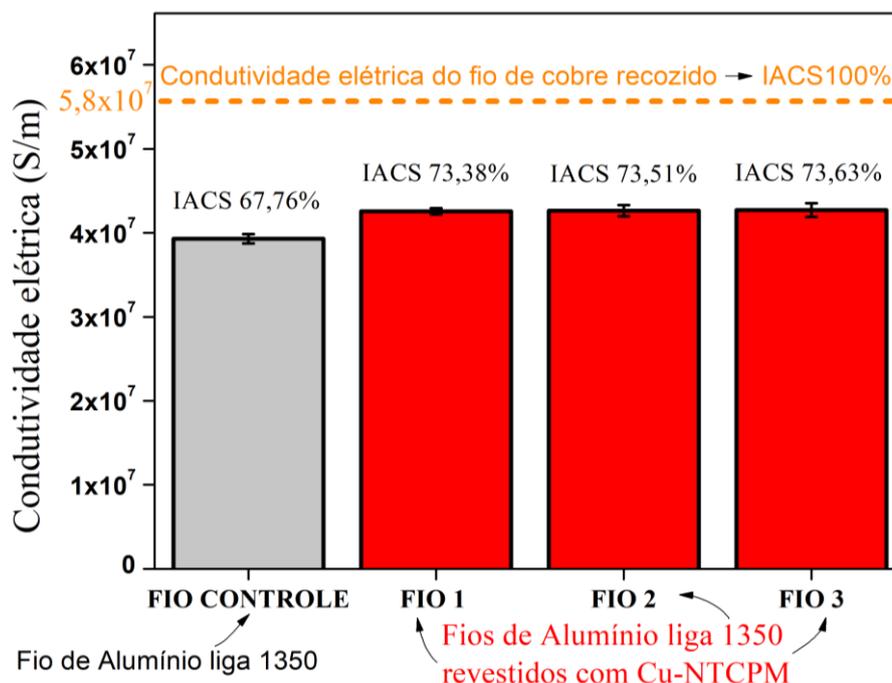
Tabela 16 - Valores de média e desvio padrão dos dados de σ para o fio de Al liga 1350 controle, sem revestimento, e para os revestidos com Cu e NTCPM

Amostras	σ média (S/m)	Desvio padrão
Fio controle	$3,93011 \times 10^7$	$5,63521 \times 10^5$
Al/Cu-NTCPM(Fio1)	$4,25634 \times 10^7$	$3,78565 \times 10^5$
Al/Cu-NTCPM(Fio2)	$4,26366 \times 10^7$	$6,59868 \times 10^5$
Al/Cu-NTCPM(Fio3)	$4,27097 \times 10^7$	$8,24916 \times 10^5$

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Na Figura 88 está mostrado um gráfico de barras no qual é observada a proporção da diferença obtida nas medidas de σ e %IACS após a eletrodeposição de Cu e NTCPM nos fios Al 1350. Nele é notado que a %IACS nos fios revestidos tiveram um aumento em relação ao fio não revestido chegando à referência de 73 %IACS nas três amostras revestidas.

Figura 88 - Gráfico de barras com valores médios de condutividade elétrica (σ) com unidade S/m e seus respectivos desvios padrão, referente ao fio de Al 1350 sem revestimento (amostra de controle) e aos fios revestidos com Cu e NTCPM



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Posteriormente, considerando normalidade nos grupos de dados, a análise estatística de variância ANOVA foi utilizada para comparar e determinar se houve variações significativas entre os grupos de medidas. Em conformidade com as três eletrodeposições realizadas nas amostras de fios de Al 1350, utilizando mesmas condições e parâmetros, foi realizado em primeiro lugar uma análise estatística entre os três grupos de medição de σ correspondentes as amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) com a intenção de investigar a hipótese nula de que sob aquelas mesmas condições e parâmetros de eletrodeposição adotados foram obtidos resultados semelhantes sem variações significativas na σ dos nanocompósitos. Na Tabela 17 está descrito os resultados da ANOVA obtidos nesta investigação.

Tabela 17 – Resultado da ANOVA para σ correspondente às amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Estatística F	Valor P
Tratamentos	2	1,58902x10 ¹¹	7,94508x10 ¹⁰	0,18929	0,82825
Resíduos	42	1,76291x10 ¹³	4,19741x10 ¹¹		
Total	44	1,7788x10 ¹³			

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Então, ao considerar que o Valor P (onde $P = 0,82825$) é maior que o nível de significância estabelecido de 0,05 pode-se concluir que não existem valores médios em σ significativamente diferentes nas amostras e que, portanto o desempenho na melhora de σ obteve resultados semelhantes e consistentes em todas as eletrodeposições mostrando assim, a eficácia no método adotado para revestir o material substrato com Cu e NTCPM. Também, pode-se considerar através do valor da Estatística $F = 0,018929$ a aceitação da hipótese nula de que as médias de σ em cada nível são equivalentes.

Por outro lado, ao adicionar os valores de σ referentes à amostra controle com o objetivo de comparar a diferença de desempenho da σ dos fios revestidos de Cu e NTCPM com o fio sem revestimento foi obtido o seguinte resultado na ANOVA (Tabela 18).

Tabela 18 - Resultado da ANOVA para σ correspondente à amostra de controle e às amostras Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3)

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Estatística F	Valor P
Tratamentos	3	1,25298x10 ¹⁴	4,17659E13	105,95238	0
Resíduos	56	2,20749x10 ¹³	3,94195E11		
Total	59	1,47373x10 ¹⁴			

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Neste ponto de vista, ao observar o Valor P (onde $P = 0$), valor menor que o nível de significância estabelecido de 0,05 pode-se concluir que existem pelo menos dois níveis de valores médios em σ significativamente diferentes nas amostras e desconsiderar a hipótese nula de que as médias de valores de σ são iguais. Logicamente, como na ANOVA anterior observou-se igualdade nas médias de σ dos fios revestidos é correto afirmar que esta diferença significativa está relacionada à diferença de desempenho na σ dos fios revestidos com o fio sem revestimento, mostrando que as alterações nas características elétricas com o revestimento de Cu e NTCPM utilizando a técnica de eletrodeposição pulsada tiveram resultados significativos com o aumento de σ .

Além disso, o teste *Tukey* foi realizado para comparar as médias e verificar quais grupos de medições de σ se diferem de os demais. Dessa forma, baseado nos valores de diferenças médias de σ nas amostras foi elaborada uma tabela de comparação (Tabela 19).

Tabela 19 - Tabela de comparação valores de diferenças médias de σ nas amostras de controle, Al/Cu-NTCPM(Fio1), Al/Cu-NTCPM(Fio2) e Al/Cu-NTCPM(Fio3) obtidas através do teste *Tukey*

Amostras	Fio controle	Al/Cu-NTCPM(Fio1)	Al/Cu-NTCPM(Fio2)	Al/Cu-NTCPM(Fio3)
Fio controle	-	$3,26227 \times 10^6$	$3,33544 \times 10^6$	$3,40783 \times 10^6$
Al/Cu-NTCPM(Fio1)	$3,26227 \times 10^6$	-	73170,96604	145556,39762
Al/Cu-NTCPM(Fio2)	$3,33544 \times 10^6$	73170,96604	-	72385,43158
Al/Cu-NTCPM(Fio3)	$3,40783 \times 10^6$	145556,39762	72385,43158	-

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Portanto, considerando o valor de diferença mínima significativa (DMS) igual a 229258,16193 nota-se que todos os pares de amostras combinados com a amostra fio controle obtiveram uma diferença média maior que DMS corroborando a afirmação de que os fios revestidos com Cu e NTCPM tiveram diferenças significativas de aumento de σ . Enquanto isso, os pares entre amostras de fios revestidos obtiveram valores menores que DMS confirmando a ausência de variações significativas em suas médias de σ .

Contudo, ao fazer uma análise estatística descritiva nos dados de medidas de resistência do cabo sem e com revestimento de Cu e NTCPM foi observado resistência média no cabo sem revestimento de $4,88 \times 10^{-4} \Omega$, com mediana de $4,5 \times 10^{-4} \Omega$ e desvio padrão de $1,1507 \times 10^{-4} \Omega$. Já o cabo com revestimento apresentou uma resistência média de $1,934 \times 10^{-4} \Omega$, mediana de $1,75 \times 10^{-4} \Omega$ e desvio padrão de $6,681 \times 10^{-5} \Omega$, as resistências foram obtidas no cabo de alumínio 1350 composto por seis fios de Al 1350 e um fio alma de aço zincado com um espaço amostral de cinquenta medidas (Tabela 20). Com isso, a redução na resistência elétrica após o revestimento indica uma melhoria significativa na condutividade elétrica do cabo, evidenciando que o nanocompósito de Cu e NTCPM contribuíram para a redução da resistência elétrica do sistema. Além disso, o menor desvio padrão nos valores do cabo revestido sugere que o processo de deposição resultou em uma camada mais homogênea, garantindo maior estabilidade nas medições.

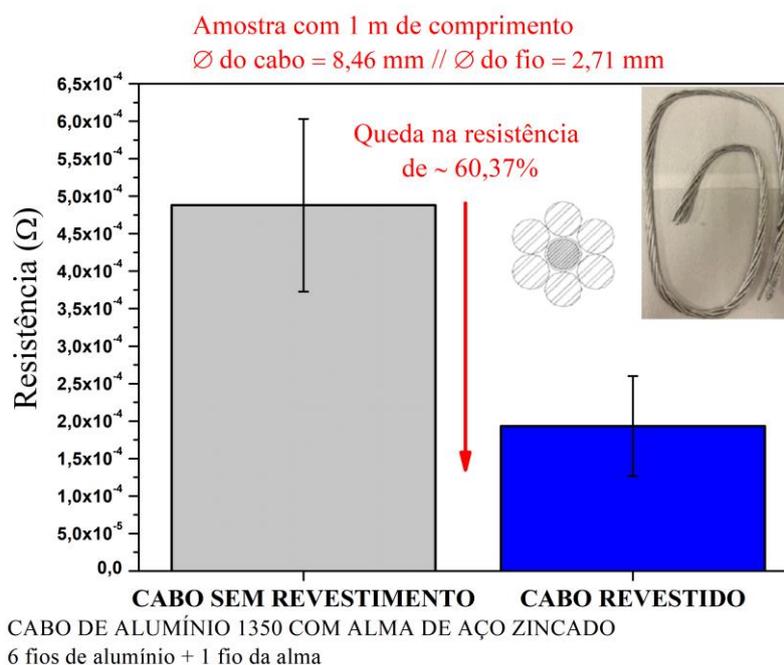
Tabela 20 - Valores de média, mediana e desvio padrão das medidas de resistência (R) com unidade em Ω para os cabos de Al composto por seis fios de Al 1350 e um fio alma de aço zincado, sem revestimento e com revestimento de Cu e NTCPM

R (Ω)	Média	Mediana	Desvio padrão
Cabo sem revestimento	0,000488	0,00045	0,00011507
Cabo revestido com Cu e NTCPM	0,0001934	0,000175	0,00006681

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Dessa maneira, a Figura 89 mostra um gráfico de barras com valores médios de resistência elétrica (R) com unidade em Ω e seus respectivos desvios padrão.

Figura 89 – Gráfico de barras com valores médios de resistencia elétrica (R) com unidade em Ω e seus respectivos desvios padrão. As resistências foram medidas no cabo de Al 1350 composto por seis fios de Al 1350 e um fio alma de aço zincado



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Em continuidade aos testes estatísticos, foi feito o Teste de Normalidade *Shapiro-Wilk* concluindo que a distribuição dos dados é aproximadamente normal para o cabo revestido enquanto os dados do cabo sem revestimento não seguem distribuição normal (Valor $P = 0,0026$). Ademais, ao aplicar o Teste de Igualdade de Variâncias *Levene* foi verificada que as variâncias são significativamente diferentes com Valor $P = 0,0011$, pois o teste de *Levene* garante que as variâncias entre duas amostras são significativamente diferentes quando o Valor P é menor que 0,05. De outra forma, comparando as médias através do teste de *Mann-Whitney* obteve-se um Valor $P = 7,66 \times 10^{-18}$, corroborando que houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras e que a resistência elétrica do cabo com revestimento é significativamente menor do que a do cabo sem revestimento.

De outra maneira, para acrescentar nos resultados estatísticos foi realizado o *Teste T student* para duas amostras gerando os dados descritos na Tabela 21. Com este teste conclui-se que para um nível de significância de 0,05 os valores de resistências elétricas nas amostras são significativamente diferentes.

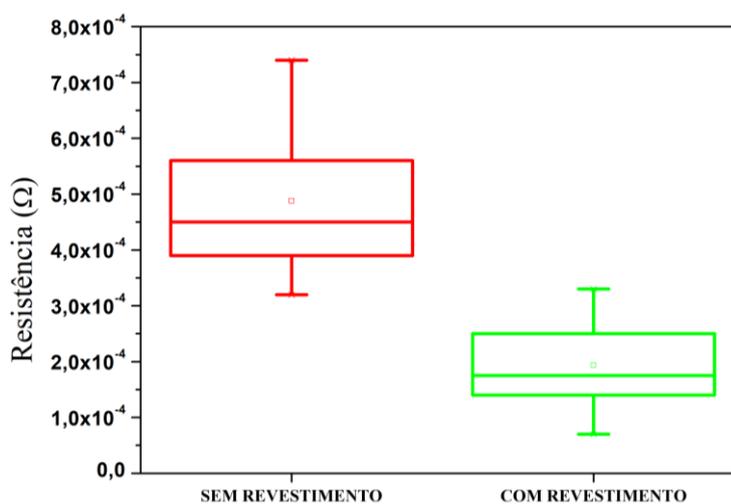
Tabela 21 - Teste *T student* para as medidas de resistência no cabo de Al 1350 sem revestimento e com revestimento de Cu-NTCPM

	Estatística T	Graus de liberdade	Valor P
Assumindo que a variação seja igual	15,65581	98	$2,04516 \times 10^{-28}$
Não assumindo que a variação seja igual	15,65581	78,66604	$6,96992 \times 10^{-26}$

Fonte: elaborado pelo próprio autor

O gráfico de caixa na Figura 90, obtido na análise estatística de comparação entre as resistências dos cabos, mostra claramente que o revestimento de Cu-NTCPM reduziu a resistência elétrica do cabo, tornando-o mais condutor. Além disso, as medições são mais consistentes após o revestimento, com menos variabilidade mostrando que a diferença entre as distribuições é estatisticamente relevante.

Figura 90 - Gráfico de caixa obtido na análise estatística comparando a resistência elétrica em Ω dos cabos sem revestimento e com revestimento de Cu e NTCPM



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Portanto, no cabo sem revestimento conclui-se que a resistência elétrica média é maior, há mais dispersão nos dados, indicando variações significativas na resistência elétrica entre as amostras. Já no cabo com revestimento a resistência elétrica é consideravelmente menor, mostrando que o revestimento melhorou a condutividade elétrica, também a dispersão dos dados é menor, sugerindo que o tratamento deixou as medidas mais uniformes. Portanto, ao realizar o *Teste T* nas duas amostras independentes ao nível de 0,05 de significância

podemos rejeitar a hipótese nula de que a diferença entre as médias é igual à zero com um intervalo de confiança de 95%, pois o Valor P obtido no teste é menor que o nível de significância. Em suma, pode-se também concluir que existe diferença estatisticamente significativa entre as médias das amostras, corroborando a conclusão do efeito de queda na resistência do material, ~ 60,37%, e aumento de condutividade elétrica ao aplicar a técnica de eletrodeposição por corrente pulsada de Cu e NTCPM.

Adicionalmente, o efeito Joule é um fenômeno físico no qual a passagem de corrente elétrica através de algum meio resulta em seu aquecimento, quando os elétrons percorrem o condutor, essas partículas causam uma transferência energética. Assim, percorrido por uma corrente elétrica alternada, ou contínua, o cabo haverá de ganhar calor devido às perdas resistivas. A potência dissipada em um condutor pode ser descrita pela equação (4.2).

$$Q_j = R'(T) * I^2 \quad (4.2)$$

Onde,

Q_j , corresponde à taxa de ganho de calor por efeito joule em W/m;

I , corresponde à corrente elétrica que percorre o condutor em ampères (A); e

$R'(T)$, corresponde à resistência elétrica do condutor por unidade de comprimento em (Ω/m), em função da temperatura (T) do mesmo.

Dessa forma, $R'(T)$ pode ser obtido pela equação 4.3 (IEEE, Std, 2012):

$$R'(T) = \left[\frac{R'(A) - R'(B)}{A - B} \right] * (T - B) + R'(B) \quad (4.3)$$

Onde, A é a temperatura do condutor aquecido em °C e B é a temperatura ambiente.

Para mais, podemos obter a linearização das resistências R_{sr} e R_{cr} em função da temperatura T para o cabo sem revestimento e com revestimento, respectivamente, através das seguintes equações obtidas através da equação da reta desenvolvida com os valores experimentais de resistência medidos em 25° C e 60° C:

$$R_{sr} = \left[\frac{R(60) - R(25)}{60 - 25} \right] * T + 0,4347857143 \quad (4.4)$$

$$R_{cr} = \left[\frac{R(60) - R(25)}{60 - 25} \right] * T + 0,1462571428 \quad (4.5)$$

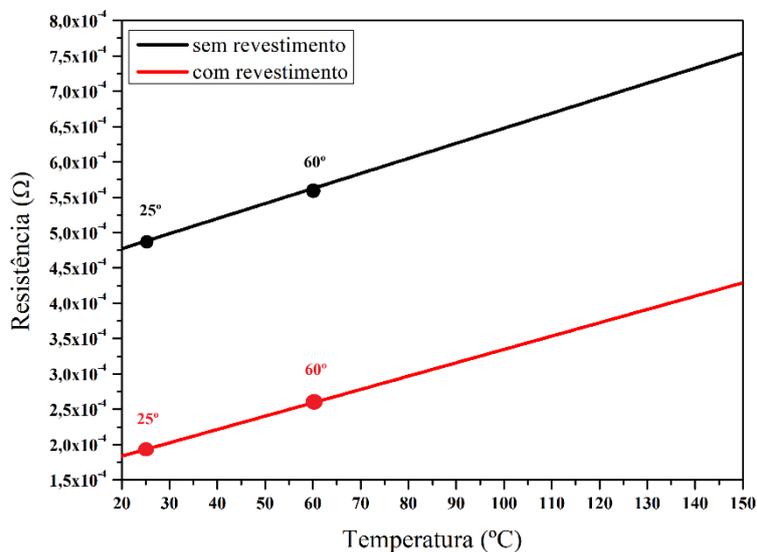
Dessa maneira, temos

$$R_{sr} = 0,002128571429 * T + 0,4347857143 \quad (4.6)$$

$$R_{cr} = 0,001885714286 * T + 0,1462571428 \quad (4.7)$$

Assim, pode-se ver o gráfico de variação da resistência elétrica teórico em função da temperatura do cabo (Figura 91).

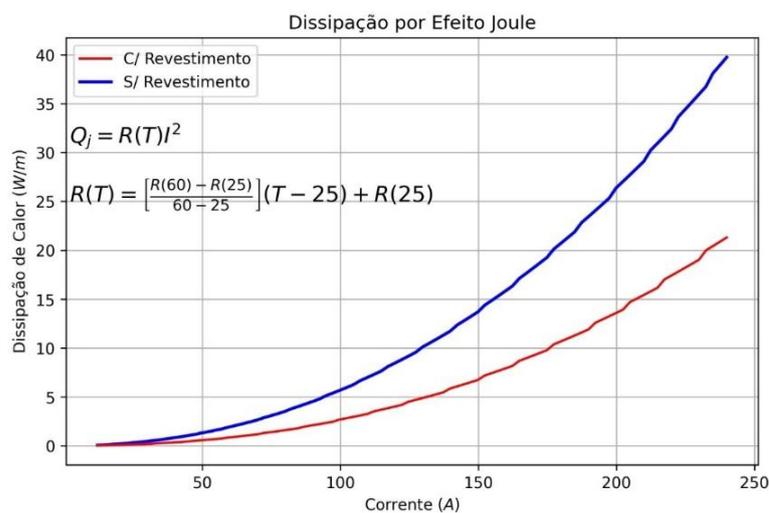
Figura 91 - Variação da resistência elétrica no cabo sem e com revestimento de Cu-NTCPM



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Portanto, considerando valores calculados teoricamente para $R'(25)$ e $R'(60)$ é obtido, utilizando as equações 4.2 e 4.3 e variando teoricamente a corrente que percorre pelo condutor em uma faixa de 12 a 240 A, o gráfico a seguir (Figura 92) com os valores de quantidade de calor dissipado pelo efeito Joule.

Figura 92 -Gráfico de dissipação de calor dos cabos com e sem revestimento de Cu-NTCPM por efeito Joule



Fonte: elaborado pelo próprio autor

Por conseguinte, sabe-se que a ampacidade I_A é a capacidade máxima de corrente elétrica, em amperes (A), que um condutor (fio, cabo) pode transportar sem que sua

temperatura exceda o limite estabelecido, correspondente ao equilíbrio térmico do condutor, e que pode ser descrita na seguinte equação:

$$I_A = \sqrt{\frac{Q_{irr} + Q_c - Q_s}{R'(T)}} \quad (4.8)$$

Onde:

I_A , corresponde à ampacidade (A);

Q_{irr} , corresponde à perda de calor por irradiação W/m;

Q_c , é a taxa de perda de calor por convecção em W/m;

Q_s , a taxa de radiação solar em W/m; e

$R'(T)$, corresponde à resistência elétrica do condutor por unidade de comprimento (Ω/m) em função da temperatura dele.

Entre tudo, para fins de praticidade, muitos autores desconsideram a quantidade de calor ganha por radiação solar por sua contribuição ser muito pequena no processo. Assim a ampacidade pode ser calculada pela equação reduzida do valor de Q_s como segue:

$$I_A = \sqrt{\frac{Q_{irr} + Q_c}{R'(T)}} \quad (4.9)$$

Visto que, para condutores elétricos podemos utilizar a seguinte equação para calcular a taxa de irradiação térmica:

$$Q_{irr} = e * \sigma * \pi * D_0 * (T_A^{-4} - T_C^{-4}) \quad (4.10)$$

Onde:

Q_{irr} , corresponde à perda de calor por irradiação do cabo em W/m;

σ , é a constante de *Stephen – Boltzman* equivalente a $5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$;

e , corresponde à constante de emissividade do material, adimensional;

D_0 , corresponde ao diâmetro da bitola do cabo;

T_A , corresponde à temperatura ambiente (25°C); e

T_C , corresponde à temperatura do corpo;

Dessa forma, adotando e no valor de 0,5 e $D_0 = 0,00846 \text{ m}$, temos

$$Q_{irr} = 0,5 * 5,67 * 10^{-8} * 3,14 * 0,00846 * (25^{-4} - T_C^{-4})$$

Portanto,

$$Q_{irr} = 7,53 * 10^{-10} * (25^{-4} - T_C^{-4})$$

Enfim, chega-se a seguinte equação em função de T_C

$$Q_{irr} = 1,92768 * 10^{-15} - 7,53 * 10^{-10} * T_C^{-4} \quad (4.11)$$

De outra maneira, a convecção é o mecanismo com maior parcela de contribuição de dissipação de calor na estabilização de equilíbrio térmico, pois as linhas áreas estão expostas à ação atmosférica. Para a convecção forçada, a perda de calor por convecção pode ser expressa pela seguinte equação:

$$Q_c = K_a * 0,754 * Re^{0,6} * K_f * (T_c - T_A) \quad (4.12)$$

Onde:

K_a , é o multiplicador de Kang em que ϕ corresponde ao ângulo de incidência do vento sobre o condutor dado pela equação:

$$K_a = 1,194 - \cos(\phi) + 1,94 \cos(2\phi) + 0,368 \sin(\phi) \quad (4.13)$$

K_f , corresponde à condutividade térmica do ar de 0,03 (W/m°C);

T_c , corresponde à temperatura do corpo;

T_A , corresponde à temperatura ambiente (25°C); e

Re , corresponde ao número de Reynolds (adimensional) dado pela equação:

$$Re = \frac{\rho_f V D_0}{\mu_f} \quad (4.14)$$

Onde:

ρ_f , corresponde à densidade do ar 1,03 kg/m³;

V , corresponde à velocidade do vento (m/s);

D_0 , corresponde ao diâmetro da bitola em metros; e

μ_f , corresponde à viscosidade dinâmica do ar 18×10^{-6} Pa.s.

Dessa forma, considerando $\phi = 90^\circ$ obtemos o valor de $K_a = 0,8100518544$ e fixando o valor de V em 1m/s chega-se ao valor de $Re = 484,1$.

Assim,

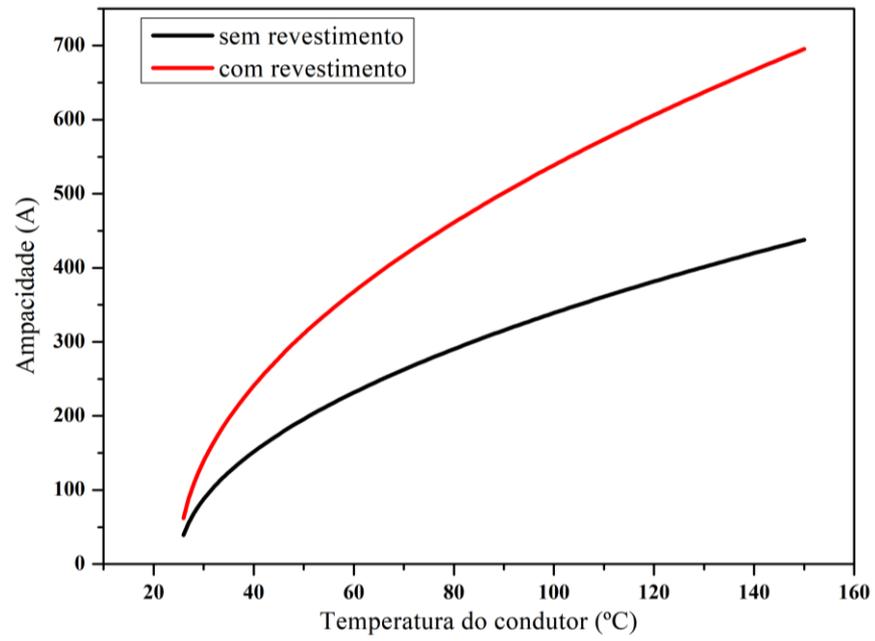
$$Q_c = 0,8100518544 * 0,754 * 484,1^{0,6} * 0,03 * (T_c - 25)$$

Portanto, chegamos a uma equação linear em função de T_c onde

$$Q_c = 0,7481 * T_c - 18,7027 \quad (4.15)$$

Deste jeito, adotando que a variável T_c , que remete à temperatura do condutor, foi obtida a partir de um vetor variando as temperaturas de 20 °C a 150 °C e que $R'(T)$ foi fixado com os valores médios de resistência $4,88 \times 10^{-4} \Omega$ e $1,934 \times 10^{-4} \Omega$, respectivamente, dos cabos sem revestimento e com revestimento para $T_A = 25^\circ$, temos o seguinte gráfico referente ao cálculo teórico de ampacidade.

Figura 93 - Ampacidade x Temperatura do condutor



Fonte: elaborado pelo próprio autor

5. CONCLUSÃO

A presente pesquisa teve como objetivo geral o desenvolvimento e a otimização de um processo de revestimento baseado na eletrodeposição pulsada de nanocompósitos de Cu e NTCPM em ligas de Al 3003 e 1350, visando à melhoria das propriedades elétricas desses condutores metálicos. Com base nos objetivos específicos traçados, os resultados obtidos confirmam o sucesso da metodologia adotada e demonstram contribuições relevantes para o aprimoramento de condutores metálicos leves com maior desempenho elétrico.

A avaliação da etapa de anodização do substrato de Al (Objetivo I) demonstrou que parâmetros como tempo, temperatura e corrente exercem influência direta sobre a formação de uma camada porosa e uniforme, fundamental para a aderência do revestimento. A obtenção do revestimento nanocompósito (Objetivo II) foi realizada com sucesso, resultando em filmes homogêneos e contínuos, como verificado nas micrografias obtidas por MEV-FEG (Objetivo III), que evidenciaram a eficaz cobertura e distribuição do revestimento de Cu-NTCPM sobre a superfície anodizada.

A caracterização por EDS (Objetivo IV) confirmou a presença dos elementos Cu e C distribuídos na camada, e a espectroscopia Raman (Objetivo V) permitiu identificar os modos vibracionais característicos dos nanotubos de carbono, com variações de intensidade e largura de banda que refletiram as modificações estruturais promovidas pela eletrodeposição. A DRX (Objetivo VI) identificou as fases cristalinas, além de evidenciar alterações estruturais provocadas pelo tratamento superficial, mostrando a integração do nanocompósito ao substrato metálico. Os ensaios elétricos com a ponte Kelvin (Objetivo VII) mostraram um aumento significativo na condutividade elétrica tanto nas chapas quanto nos fios de alumínio revestidos, com destaque para a elevação de $\sim 52,33\%$ na condutividade superficial das chapas e um aumento de IACS de $67,76\%$ para $\sim 73,5\%$ nos fios tratados. De modo semelhante, também se destaca a queda no valor médio de resistência do cabo revestido que mudou de $4,88 \times 10^{-4} \Omega$ para $1,934 \times 10^{-4} \Omega$ em comparação ao cabo sem revestimento, diferença de $\sim 60,37\%$.

Após avaliar a influência dos parâmetros no processo de revestimento de Cu e NTCPM e realizar caracterização das amostras, com e sem tratamento (Objetivo VIII) foi desenvolvido um processo otimizado para um melhor revestimento de Cu-NTCPM. Assim, conforme análise estatística realizada conclui-se que os resultados foram estatisticamente significativos, (Objetivo IX), e sustentam a hipótese de que a sinergia entre Cu e NTCPM forma caminhos preferenciais para o fluxo de corrente elétrica aumentando a condutividade

elétrica dos condutores de Al 3003 e 1350. Além disso, os cálculos de dissipação Joule e ampacidade (Objetivo X) reforçam o potencial de aplicação dos fios revestidos em sistemas de transmissão e distribuição mais eficientes.

Por fim, a metodologia integrada de anodização e eletrodeposição pulsada demonstrou-se reprodutível e promissora, reforçando sua aplicabilidade em escala laboratorial com capacidade de adaptação para outras aplicações, tal como em processos industriais, abrindo caminho para novas abordagens no desenvolvimento de condutores avançados. Com base nesses avanços, conclui-se que o revestimento de condutores de Al, previamente anodizados, com Cu-NTCPM por corrente pulsada constitui uma abordagem promissora para a engenharia de materiais aplicados à condução elétrica. Essa solução tecnológica contribui diretamente para o desenvolvimento de sistemas elétricos mais eficientes, leves e sustentáveis, alinhando-se às exigências crescentes do setor energético moderno, apresentando grande potencial para aplicação no setor de transmissão e distribuição de energia elétrica.

6. PERSPECTIVAS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como desdobramento desta pesquisa, recomenda-se que estudos futuros explorem novas variáveis do processo de eletrodeposição, como frequência e forma de onda dos pulsos, tipo e concentração de surfactantes, e tipos de eletrólitos, com o objetivo de otimizar ainda mais a dispersão e a incorporação dos NTCPM no substrato de Al. Além disso, sugere-se investigar a influência desses parâmetros na condutividade elétrica, aderência mecânica e estabilidade térmica de fios de Al liga 1350 revestidos, principalmente sob condições operacionais reais de carga e temperatura.

Sugere-se também a aplicação da metodologia desenvolvida neste trabalho em substratos metálicos distintos, como ligas de aço. O objetivo seria explorar a viabilidade de obter condutores mais leves, finos e de maior desempenho elétrico, promovendo uma redução de massa aliada ao aprimoramento das propriedades condutivas. Essa abordagem representa uma oportunidade estratégica de inovação, sobretudo em setores industriais que demandam componentes metálicos com resistência estrutural e alta eficiência elétrica, como o automotivo, aeroespacial, ferroviário e de geração de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO (ABAL). Disponível em: <https://abal.org.br/alumínio/>. Acesso em: 14 dez. 2023.

ABIBSI, A.; DENNIS, J. K.; SHORT, N. R. *The effect of plating variables on Zn-Ni alloy electrodeposition. Transaction of the Institute of Metal Finishing*, v. 69, n. 4, p. 145-148, 1991. Acesso em: 13 nov. 2023.

AKBARPOUR, M. R. *et al. Fabrication, characterization and mechanical properties of hybrid composites of copper using the nanoparticulates of SiC and carbon nanotubes. Materials Science and Engineering*, v. 572, n. 10, p. 83-90, june 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.02.039>. Acesso em: 12 nov. 2023.

ALFANTAZI, A. M.; PAGE, J.; ERB, U. *Pulse plating of Zn-Ni alloys coatings. Journal of applied Electrochemistry*, v. 26, p. 1225-1234, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00249924>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00249924>. Acesso em: 13 nov. 2023.

AKBARPOUR, M. R. *et al. Mechanical, tribological and electrical properties of Cu-CNT composites fabricated by flake powder metallurgy method. Archives of Civil and mechanical Engineering*, v. 19, n. 3, p. 694-706, mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.acme.2019.02.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S164496651930024X?via%3Dihub>. Acesso em: 28 nov. 2023.

AKBARPOUR, M. R.; POURESMAEIL, A. *The influence of CNTs on the microstructure and strength of Al-CNT composites produced by flake powder metallurgy and hot pressing method. Diamond and Related Materials*, v. 88, p. 6-11, 2018. DOI: 10.1016/J.DIAMOND.2018.06.021. Acesso em: 12 nov. 2023.

ALBELLA, J. M.; MONTEIRO, I.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. *Anodization and breakdown oh Ta₂ O₅ films. Thin Solid Films*, v. 125, p. 57-62, 1985.

ALENCAR, R. S. *et al. Carbon Nanotubes: A Resonance Raman Study. J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 15, p. 8153–8158, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp4126045>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp4126045>. Acesso em: 21 dec. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D257-07: Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*. 2007.

ANANTRAM, M. P.; F. LÉONARD. *Physics of carbon nanotube electronic devices. Reports on Progress in Physics*, v. 69, p. 507-561, 2006. DOI:10.1088/0034-4885/69/3/R01, Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/M-Anantram/publication/231151769_Physics_of_carbon_nanotube_electronic_devices/links/0c960539b776b0cbdf000000/Physics-of-carbon-nanotube-electronic-devices.pdf. Acesso em: 03 nov. 2023.

ANDRICACOS P. C.; ROBERTSON, N. *Future Directions In Electroplated Materials For Thin-Film Recording Heads*. **IBM Journal of Research and Development**, v. 42, n. 5, p. 671-680, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1147/rd.425.0671>. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/5389299>. Acesso em: 24 nov. 2023.

AOKI, C. S. C., FREIRE, C. M. A., BALLESTER, M. **Pulsed current Ni-P coatings**. IBEROMAT, 1998.

ARAÚJO, P. T. *et al.* *Multiwall carbon nanotubes filled with Al₄C₃: Spectroscopic signatures for electron-phonon coupling due to doping process*. **Carbon**, v. 124, p. 348-356, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.041>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622317308278?via%3Dihub>. Acesso em: 07 dec. 2023.

ARAÚJO, J. V. S.; SILVA, R. M. P.; KLUMP, R. E.; COSTA, I. O processo de anodização do alumínio e suas ligas: uma abordagem histórica e eletroquímica. **Quim. Nova**. v. 44, n. 8, p. 999-1011, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170748>. Acesso em: 29 nov. 2023.

ARDILA-RODRÍGUEZ, L.A. *et al.* *Titanium dioxide protection against Al₄C₃ formation during fabrication of aluminum-TiO₂ coated MWCNT composite*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 780, 772-782, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.020>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818345675>. Acesso em: 05 may. 2025.

ASKELAND, D. R., WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage, 2019. 544 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5285**: Fios de alumínio-liga, nus, de seção circular, para fins elétricos. Rio de Janeiro, 1985.

BANDARU, Prabhakar R. *Electrical properties and applications of carbon nanotube structures*. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 7, n. 4-5, p. 1239-1267, 2007.

BANDYOPADHYAY, S., *et al.* *Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays*. **Nanotechnology**, v. 7, p. 360–371, 1996. DOI: 10.1088/0957-4484/7/4/010. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/4/010>. Acesso em: 27 dec 2023.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 1 ed. Singapura: John Wiley & Sons, 1980.

BASGOZ, O *et al.* *Synthesis and structural, electrical, optical, and gamma-ray attenuation properties of ZnO-multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) composite separately incorporated with CdO, TiO₂, and Fe₂O₃*. **Ceramics International**, v. 48, n. 11, p. 16251-16262, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.174>

BAZBOUZ, M. B. *et al.* *Fabrication of High Specific Electrical Conductivity and High Ampacity Carbon Nanotube/Copper Composite Wires*. **Advanced Electronic Materials**, 2021,

v. 7, n. 4, abr. 2021. DOI: <http://doi.org/10.1002/aelm.202001213>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aelm.202001213>. Acesso em: 11 nov. 2023.

BERNARDI, Luis Otávio; PANTANO FILHO, Rubens. Medição da resistividade elétrica em condutores metálicos. **Revista Intellectus**, v. 19, p. 55, 2012.

BORGES, D. J. A. *et al.* *Stainless steel weld metal enhanced with carbon nanotubes*. **Scientific Reports**, v. 10, n. 17977, oct. 2020. DOI: <http://doi.org/10.1038/s41598-020-75136-z>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-75136-z>. Acesso em: 11 nov. 2023.

BRADBURY, C. R. *et al.* *Hardness of multi wall carbon nanotubes reinforced aluminium matrix composites*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 362-367, 2014.

BRITO, P. R. *et al.* *Cast aluminum surface reinforced with carbon nanotube via solubilization treatment*. **Metals and Materials International**, v. 28, p. 802-810, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00914-3>. Disponível em: Cast Aluminum Surface Reinforced with Carbon Nanotube via Solubilization Treatment | Metals and Materials International (springer.com). Acesso em 24 dec. 2023.

BROWN, S. D. M. *et al.* *Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes*. **Physical Review B**, v. 63, n. 15, p. 155414, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155414>. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.63.155414>. Acesso em: 11 nov. 2023.

CHEN, S. *et al.* *Preparation and properties of 3D interconnected CNTs/Cu composites*. **Nanotechnology Reviews**, v. 9, n. 1, p. 146–154, 2020. DOI: <http://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0013>. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ntrev-2020-0013/html>. Acesso em: 11 nov. 2023.

CHO, S. *et al.* *Multiwalled carbon nanotubes as a contributing reinforcement phase for the improvement of thermal conductivity in copper matrix composite*. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 4, p. 375-378, aug. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.04.024>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359646210002800?via%3Dihub>. Acesso em: 11 nov. 2023.

CHOO, Yoon H.; DEVEREUX, Owen F. *Barrier-Type Aluminum Oxide Films Formed under Prolonged Anodizing*. **J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 122, n. 12, p. 1654-1660, 1975. DOI: 10.1149/1.2134104. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:94699187>. Acesso em: 27 dec 2023.

CHOI, H. J.; SHIN, J. H.; BAE, D. H. *The effect of milling conditions on microstructures and mechanical properties of Al/MWCNT composites*. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 7, p. 1061-1072, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.02.008>.

DARABI, M. *et al.* *Microstructural, mechanical and thermal properties of microwave sintered Cu-MWCNT nanocomposites*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 822, p. 153675, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153675>.

DAS, A *et al.* *Phonon renormalization in doped bilayer graphene.* **Phys. Rev. B**, v. 79, n. 15, p. 155417, 2009. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.155417. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.155417>. Acesso em: 01 jan 2024.

DELATORRE, Rafael Gallina. Transistor de base metálica tipo “p” eletrodepositado. 2007. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DEZFULIZADEH, A. *et al.* *An experimental study on dynamic viscosity and thermal conductivity of water-Cu-SiO₂-MWCNT ternary hybrid nanofluid and the development of practical correlations.* **Powder Technology**, v. 389, p. 215-234, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.05.029>.

DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, G. EKLUND, P. C. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications**. 1. ed. New York: Academic Press, 1996.

DRESSELHAUS M. S. EKLUND, P. C. *Phonons in carbon nanotubes.* **Advances in Physics**, v. 49, n. 6, p. 705-814, 2000. DOI: 10.1080/000187300413184. Acesso em: 10 nov. 2023.

DORBANI, T. *et al.* *Synthesis and characterization of Al+0.25%MWCNTs nanocomposite with reduced thermal expansion coefficient.* **Journal of Materials Research and Technology**, v. 19, p. 1484-1492, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.111>.

EATEMADI, A. *et al.* *Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications.* **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1-13, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-9-393>. Acesso em: 11 nov. 2023.

EKLUND, P. C. *et al.* *Raman scattering from in-plane lattice modes in low-stage graphite-alkali-metal compounds.* **Physical Review B**, v. 16, n. 8, p. 3330, 1977. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.3330>. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.16.3330>. Acesso em: 21 dec. 2023.

ESAWI, A. M. K. *et al.* *The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites.* **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 3, p. 234-243, 2011.

ETT, G.; PESSINE, E. J. Eletrodeposição de boretos (TiB₂) por corrente pulsada em banhos de sais fundidos. **Tratamento de superfície**, v.179, p. 30-35, Maio/Junho, 2013.

FERRER-ANGLADA, N. *et al.* *Carbon nanotube based composite for electronic applications: CNT- conducting polymers, CNT-Cu.* **Physica Status. Solidi. A**, v. 203, n. 6, p. 1082-1087, abr. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200566188>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.200566188>. Acesso em: 11 nov. 2023.

GENOVA, V. *et al.* High-temperature resistivity of aluminum–carbon nanotube composites. *Journal of materials science*, v. 50, p. 7087-7096, 2015. DOI: 10.1007/s10853-015-9263-y.

GROBERT, N. Carbon nanotubes - becoming clean. *Materials today*. v.10, n. 1-2, p. 28-35, 2007. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71789-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71789-8). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702106717898?via%3Dihub>. Acesso em: 18 nov. 2023.

HASSAN, A. Y. *et al.* The electrochemical degradation, wear behavior and machining of metal matrix composites based on 6xxx aluminum alloy with ceramic particulate reinforcements; a brief review. *Materias today*. v. 80, n. 2, p. 377-381, 2023. DOI:

HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical review letters*, v. 68, n. 10, p. 1579, 1992., DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1579>

HE, Xin *et al.* 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, n. 4, p. 2180-2190, 2020. DOI: 10.1039/C9RA08695A.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56–58, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1038/354056a0>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/354056a0>. Acesso em: 18 nov. 2023.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, p. 603-605, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1038/363603a0>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/363603a0>. Acesso em: 11 nov. 2023.

IKONOPISOV, S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films. *J. Electrochimica Acta*. v. 22, p. 1077-1082, 1977. DOI:10.1016/0013-4686(77)80042-X. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:98712928>. Acesso em: 21 dec. 2023.

International Standard. **ISO 19642-4**: Road vehicles — Automotive cables — Part 4: Dimensions and requirements for 30 V a.c. and 60 V d.c. single core aluminium conductor cables. 2019.

KIKUCHI, T; NAKAJIMA, D; NISHINAGA, O; NATSUI, S; SUZUKI, R. O. Porous Aluminum Oxide Formed by Anodizing in Various Electrolyte Species. *Current nanoscience*, v. 11, n. 5, p. 560-571, 2015. DOI: 10.2174/1573413711999150608144742. Disponível em: <http://hdl.handle.net/2115/61963>. Acesso em: 21 dec. 2023.

KONDOH, K., FUKUDA, H., UMEDA, J., IMAI, H., FUGETSU, B. Microstructural and mechanical behavior of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al–Mg–Si alloy composites in aging treatment. *Carbon*, v. 72, p. 15-21, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.013>. Acesso em: 30 nov. 2023.

KOZONOE, C. E. *et al.* *The Fe-Co-Cu supported on MWCNT as catalyst for the tri-reforming of methane-investigating the structure changes of catalysts.* **Fuel**, v. 256, p 115917, 2019.

LEE, W.; PARK, S.-J. *Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures.* **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7487-7556, 2014. DOI: [dx.doi.org/10.1021/cr500002z](https://doi.org/10.1021/cr500002z). Acesso em: 30 nov. 2023.

LEI, X. *et al.* Analysis of carbon nanotubes on the mechanical properties at atomic scale. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, n. 805313, p. 1-10, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2011/805313>. Acesso em: 10 nov. 2023.

LÉONARD, François. *The physics of carbon nanotube devices*. 1 ed. Nova York: Willian Andrew, 2009.

LEOPOLD, S. *In – Situ Studies of Spontaneous Potential Oscillations during Electrochemical Deposition of Copper and Cuprous oxide*. 2003. Dissertação – Faculty of Science and Technology, ACTA Universitatis Upsaliensis, Uppsala/Suécia, 2003.

LI, F.; ZHANG, L.; METZGER, R. M. *On the growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide.* **Chemical Materials**, v. 10, n. 9, p. 2470-2480, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm980163a>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/cm980163a>. Acesso em: 26 dec. 2023.

LI, Q. *et al.* *Simply and effectively electrodepositing Bi-MWCNT-COOH composite on Cu electrode for efficient electrocatalytic CO₂ reduction to produce HCOOH.* **Journal of CO₂ Utilization**, v. 37, p. 106-112, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.003>.

LIU, A.; SHI, Z.; REDD, R.G. *Mechanism study of Cu-Zn alloys electrodeposition in deep eutectic solvents.* **Ionics**, v. 26, n. 4, p. 3161–3172, 2020. DOI:10.1007/s11581-019-03418-2. Acesso em: 24 mar. 2025.

LOAYZA, C. R. L. *et al.* *A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored electrode.* **Diamond and Related Materials**, v. 92, p. 138–145, feb. 2019. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.12.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925963518301547?via%3Dihub>. Acesso em: 11 nov. 2023.

MANDAL, P.; MONDAL, S.C. *Investigation of Electro-Thermal property for Cu-MWCNT composite coating on anodized 6061 aluminium alloy.* **Appl. Surf. Sci.** 2018, 454, 138–147.

MENEGHESSO, A. A. Noções básicas sobre o processo de anodização do alumínio e suas ligas: Parte 1. **C & P**, 2006. Disponível em: Aderval_11_pag36.pdf (italteco.com.br). Acesso em: 19 nov. 2023.

MIERCZYNSKI, P. *et al.* *The effect of gold on modern bimetallic Au–Cu/MWCNT catalysts for the oxy-steam reforming of methanol.* **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 12, p. 4168-4183, 2016. DOI: 10.1039/C5CY01667C.

MOKDAD, F. *et al.* Deformation and strengthening mechanisms of a carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Carbon*, v. 104, p. 64-77, 2016.

MUNFORD, Maximiliano Luis. **Eletródeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino**. 2002. Tese (Doutorado em Física) – Centro de ciências físicas e matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

NAM, Dong H. *et al.* Effect of CNTs on precipitation hardening behavior of CNT/Al–Cu composites. *Carbon*, v. 50, n. 13, p. 4809-4814, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622312005118>. Acesso em. 20 dec. 2023.

NEWELL, James. **Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais**. 1. ed. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2010.

Novais *et al.* Caracterização estrutural e morfológica de compostos químicos para produção vítrea. *Scientia Plena*, v. 15, n. 7, 2019. DOI: 10.14808/sci.plena.2019.074810.

ODOM, T. W. *et al.* Structure and electronic properties of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 13, p. 2794-2809, 2000. DOI: 10.1021/jp993592k

OLIVEIRA, A. C. *et al.* Doping charge transfer in Pt/CNT systems induced by laser power heating. *Chemical Physics*, v. 530, p. 110591, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110591>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010419305695>. Acesso em. 07 dec. 2023.

Parkhutik, V. P. (1986). *The initial stages of aluminium porous anodization studied by Auger electron spectroscopy*. *Corrosion science*, v. 26, n. 4, p. 295-310.

Park, J.H.; Hagio, T.; Kamimoto, Y.; Ichino, R. *Electrodeposition of a Novel Ternary Fe–W–Zn Alloy: Tuning Corrosion Properties of Fe–W Based Alloys by Zn Addition*. *J. Electrochem. Soc.*, v. 167, n. 13, p. 132508, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/abbe59.

PARK, Jae-Hyeok *et al.* Preliminary Study on Electrodeposition of Copper Platings and Codeposition of Carbon Nanotubes from Organic Solvent. *Coatings*, v. 13, n. 4, p. 802, 2023.

PASA, A. A.; MUNFORD, M. L. *Electrodeposition*. *Encyclopedia of Chemical Processing*, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1081/E-ECHP-12003717>. Disponível em: <https://fisica.ufmt.br/escola/old-2005/material/pasa.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2023.

PÉREZ-BUSTAMANTE, R. *et al.* Microstructural and mechanical characterization of Al–MWCNT composites produced by mechanical milling. *Materials Science and Engineering: A*, v. 502, p. 159-163, 2009

PFEIFFER, R.; SIMON, F; KUZMANY, H.; POPOV, V. N. *Fine structure of the radial breathing mode of double-wall carbon nanotubes*. *Physical Review B*. v. 72, n. 16, p. 1404, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.161404>. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.72.161404>. Acesso em. 07 dec. 2023.

PRADEEP, T. **Nano: The Essentials: Understanding Nanoscience and Nanotechnology**. 1 ed. New Delhi: The McGraw-Hill Companies, 2007. DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1087558/v1>.

PRAZERES, E. *et al.* *Simultaneous Improvement of the Electric Conductive and Mechanical Properties of Nanostructured Aluminum Alloy*. 2021.

PRAZERES, Emerson Rodrigues. **Desenvolvimento de ligas de alumínio nanoestruturadas para a utilização em cabos elétricos**. Orientador: Eduardo de Magalhães Braga; Coorientador: José Antônio da Silva Souza. 2023. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/15633>. Acesso em: 29 nov. 2023.

RAO, A. M. EKLUND, P. C., BANDOW, S., THESS, A., SMALLEY, R. E. *Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scatterin*. **Nature**, London, v. 388, p. 257-259, 1997. Acesso em: 30 nov. 2023.

RASHAD, M.; Pan, F.; Tang, A.; Asif, M. *Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method*. **Prog. Nat. Sci. Mater. Int.**, v. 24, n. 2, p.101–108, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.03.012>. Acesso em: 24 mar. 2025.

RAUF, H. *et al.* *Detailed analysis of the Raman response of n-doped double-wall carbon nanotubes*. **Physical Review B**, v.74, n. 23, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.235419>. Acesso em: 30 nov. 2023

REIS, M. A. L. *et al.* *Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs Nanocomposite processed by ball-milling*. **AIP Advances**, V. 8, n. 1, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5018745>. Disponível em: Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling | AIP Advances | AIP Publishing. Acesso em: 19 nov. 2023.

REIS, M. A. L., *et al.* *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, n. 7-8, p. 311-319, 2015. DOI: <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2015.7-8.009>. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/f668/cf8a14ee6fbdd2a56e3ff69564b7ba81c854.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2023.

REIS, M. A. L., *et al.* *Study of Ink Paper Sensor Based on Aluminum/Carbon Nanotubes Agglomerated Nanocomposites*. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology (Print)**, v. 12, p. 6955–6960, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6145>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/232085077_Study_of_Ink_Paper_Sensor_Based_on_AluminumCarbon_Nanotubes_Agglomerated_Nanocomposites. Acesso em: 18 nov. 2023.

RIKHTEGAR, F. *et al.* *Microstructural evaluation and mechanical properties of Al-CNT nanocomposites produced by different processing methods*. **Journal of Alloys and**

Compounds, v. 723, p. 633-641, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.222>Get rights and content

RODRIGUES, F. *et al.* *Electrical Properties of Iodine-Doped Cu/f-CNT Coated Aluminum Wires by Electrophoresis with Copper Sulfate Solution.* *Metals*, v. 12, n. 787, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/met12050787>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/5/787>. Acesso em: 11 nov. 2023.

RODRIGUES, Fabrício Augusto dos Santos. **Eletr deposição e caracterização de revestimento de cobre/nanotubos de carbono dopados com iodo em fios de alumínio liga 1350**. Orientador: Marcos Allan Reis Leite. 2023. 101 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/16056>. Acesso em: 29 nov. 2023.

ROOY, Elwin L. *Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Engineering Mechanics - Introduction to aluminum and aluminum alloys*. 4 ed. New Jersey: Wiley, v.1, 1990.

ROSSATO, J. H. H.; LEMOS, H. G.; MANTOVANI, G. L. *The influence of viscosity and composition of ABS on the ABS/SBS blend morphology and properties.* *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 8, p. 47075, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.47075>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.47075>. Acesso em: 14 nov. 2023.

ROSTAMI, H. *et al.* *An electrochemical method to prepare of Pd/Cu₂O/MWCNT nanostructure as an anode electrocatalyst for alkaline direct ethanol fuel cells.* *Electrochimica acta*, v. 194, p. 431-440, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.100>.

ROY S. *et al.* *Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites.* *Nanotechnology Reviews*, v. 7, n. 6, p. 475-485, 2018. Disponível em: <http://doi.org/10.1515/ntrev-2018-0068>. Acesso em: 11 apr. 2023.

SADEGHI, B. *et al.* *Hot rolling of MWCNTs reinforced Al matrix composites produced via spark plasma sintering.* *Advanced Composites and Hybrid Materials*, v. 2, p. 549-570, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42114-019-00095-7>.

SCHADLER, L. S., GIANNARIS, S. C., AJAYAN, P. M. *Load transfer in carbon nanotube epoxy composites.* *Applied Physics Letters*, v. 73, n. 26, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.122911>. Disponível em: Load transfer in carbon nanotube epoxy composites | Applied Physics Letters | AIP Publishing. Acesso em: 11 nov. 2023.

SIMÕES, S.; VIANA, F.; REIS, M. A. L.; VIEIRA, M. F. *Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication.* *Metals*, v. 7, n. 279, 2017. Disponível em: [Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication \(up.pt\)](https://doi.org/10.3390/met705279). Acesso em: 11 nov. 2023.

SOUSA, Mário Edson Santos. **Investigação do efeito de preenchimento de SWCNT e MWCNT com grupos orgânicos e partículas inorgânicas por espectroscopia Raman**. Orientador: Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto. 2018. 121 f. Tese (Doutorado em

Ciências - Física) - Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFGA), Belém, 2018.

STEIN, J. *et al.* *Mechanical reinforcement of a high-performance aluminium alloy AA5083 with homogeneously dispersed multi-walled carbon nanotubes.* **Carbon**, v. 50, n. 6, p. 2264-2272, 2012.

SUNDARAM R. *et al.* *The influence of Cu electrodeposition parameters on fabricating structurally uniform CNT-Cu composite wires.* **Materials Today Communications**, v. 13, p.119-125, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2017.09.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492817301678?via%3Dihub>. Acesso em: 14 nov. 2023.

SU, Z.; ZHOU, W. *Formation mechanisms of porous anodic aluminium and titanium oxides.* **Adv. Mater.** V. 20, n. 19, p. 3663-3667, 2008. DOI: 10.1002/adma.200800845. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/229649759_Formation_Mechanism_of_Porous_Anodic_Aluminium_and_Titanium_Oxides. Acesso em: 27 dec 2023.

TIWARI, S. K. *et al.* *Magical allotropes of carbon: prospects and applications.* **Critical Reviews Solid State Materials Sciences**, v. 41, n. 4, p. 257–317, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1127206>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408436.2015.1127206>. Acesso em: 11 nov. 2023.

TJONG. S. C. **Carbon Nanotube Reinforced Composites: Metal and Ceramic Matrices.** Germany. Wiley-VCH, Spieszdesign, Neu-Ulm, p. 2-3, 2009. *E-book*.

THOMSEN, C; REICH, S.; JANTOLJAK, H.; LOA, I.; SYASSEN, K.; BURGHARD, M.; DUESBERG, G. S.; ROTH, S. *Raman spectroscopy on single- and multi-walled nanotubes under high pressure.* **Applied Physics A**, v. 69, p. 309-312, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003390051006>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/225670745_Raman_spectroscopy_on_single-_and_multi-walled_nanotubes_under_high_pressure. Acesso em: 07 dec. 2023.

TSAI, W. C; WAN, C. C.; WANG, Y. Y. *Pulsed Current and Potential Response of Acid Copper System with Additives and the Double Layer Effect.* **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 5, 2002. DOI: **10.1149/1.1462793**.

UCHIDA, T. *et al.* *Temperature dependence of the Breit–Wigner–Fano Raman line in single-wall carbon nanotube bundles.* **Chemical physics letters**, v. 400, n. 4-6, p. 341-346, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.11.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261404017440>. Acesso em: 21 dec. 2023.

United aluminum, 2023. Disponível em: unitedaluminum.com/aluminum-3003-alloy.

UYVAL, M. *et al.* *Production of Sn–Cu/MWCNT composite electrodes for Li-ion batteries by using electroless tin coating.* **Thin Solid Films**, v. 572, p. 216-223, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.019>.

WANG, F. *et al.* Metallization of multi-walled carbon nanotubes with copper by an electroless deposition process. **Electrochemistry communications**, v. 6, n. 10, p. 1042-1044, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.08.007>

WANG, M. *et al.* Effect of substrate orientations on the electrochemical and localized corrosion behavior of a quad-layer Al alloy composite. **Journal of Materials Science & Technology**. v. 176, p. 57-68, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.09.002>.

WU, Z.; RICHTER, C.; MENON, L. A. Study of Anodization Process during Pore Formation in Nanoporous Alumina Template. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. E8-E12, 2007. DOI: 10.1149/1.2382671. Disponível em: https://web.archive.org/web/20170921232116id_/https://repository.library.northeastern.edu/files/neu:332083/fulltext.pdf. Acesso em: 27 dec. 2023.

XINLUO, Z. *et al.* Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 14, p. 2550-2552, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1502196>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/81/14/2550/115302/Multiple-splitting-of-G-band-modes-from-individual?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 07 dec. 2023.

YAN, J. *et al.* Observation of Anomalous Phonon Softening in Bilayer Graphene. **Phys. Rev. Lett.** v. 101, n. 13, p. 136804, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.136804>. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.136804>. Acesso em: 01 jan 2024.

YAN, L. *et al.* A quantitative method to characterize the Al₄C₃-formed interfacial reaction: The case study of MWCNT/Al composites. **Materials Characterization**, v. 112, p. 213-218, 2016.

ZAZULLA, J. G. Retificador de corrente pulsante de onda quadrada. **Tratamento de Superfície**, v. 91, Set/Out, p. 18-29, 1998.

ZAZULLA, J. G. Corrente pulsada na prática. **Tratamento de Superfície**, v.191, Maio/Jun, p. 30-36, 2015.

ZHANG, S. *et al.* Carbon-Nanotube-Based Electrical Conductors: Fabrication, Optimization, and Applications. **Advanced Electronic Materials**, v. 5, n. 1800811, June 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201800811>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aelm.201800811>. Acesso em: 11 nov. 2023.

ZHANG, F.; LIU, X.; PAN, C.; ZHU, J. Nano-porous anodic aluminium oxide membranes with 6–19 nm pore diameters formed by a low-potential anodizing process. **Nanotechnology**, v. 18, n. 1, 2007. DOI: 10.1088/0957-4484/18/34/345302. Acesso em: 30 nov. 2023.

APÊNDICE



Article

Morphological and Doping Effects on Electrical Conductivity of Aluminum Metal Substrate through Pulsed Electrodeposition Coating of Cu-MWCNT

Alberto S. Silva ^{1,2,*}, Mário E. S. Sousa ^{1,2}, Eduardo M. Braga ³ and Marcos A. L. Reis ^{1,2,3}

¹ Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pará, Ananindeua Campus, Ananindeua 67130-660, Brazil; mariosousa@ufpa.br (M.E.S.S.); marcosallan@ufpa.br (M.A.L.R.)

² 3D Nanostructuring Laboratory, Federal University of Pará, Guamá Campus, Belém 66075-110, Brazil

³ Postgraduate Program in Natural Resources Engineering of the Amazon, Institute of Technology, Federal University of Pará, Guamá Campus, Belém 66075-110, Brazil; edbraga@ufpa.br

* Correspondence: albertosilva@gmail.com

Abstract: The demand for more efficient and sustainable electrical systems has driven research in the quest for innovative materials that enhance the properties of electrical conductors. This study investigated the influence of copper (Cu) coating and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on aluminum metal substrate through the pulsed electrodeposition technique. Parameters such as the concentration of chemical elements, current, voltage, temperature, time, and electrode spacing were optimized in search of improving the nanocomposite coating. The metallic substrate underwent anodization as surface preparation for coating. Characterization techniques employed included Field Emission Gun—Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) for analyzing coating morphology, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, and Kelvin probe for obtaining surface electrical conductivity values. Homogeneous dispersion of the Cu-MWCNTs film coating was achieved across the entire surface of the aluminum plate, creating a complex morphology. The doping effect was highlighted by changes in the vibrational characteristics of the nanocomposite, which affected the Raman spectrum dispersion bands. An increase in surface electrical conductivity by $\approx 52.33\%$ compared to the control sample was obtained. Therefore, these results indicate that the improvement in the material's electrical properties is intrinsically related to the complex morphology achieved with the adopted Cu-MWCNT nanocomposite coating process.

Keywords: anodization; carbon nanotubes; copper-carbon nanotubes; nanocomposite; electric conductivity; pulsed electrodeposition



Citation: Silva, A.S.; Sousa, M.E.S.; Braga, E.M.; Reis, M.A.L. Morphological and Doping Effects on Electrical Conductivity of Aluminum Metal Substrate through Pulsed Electrodeposition Coating of Cu-MWCNT. *Metals* **2024**, *14*, 1060. <https://doi.org/10.3390/met14091060>

Academic Editor: Guosong Wu

Received: 11 August 2024

Revised: 5 September 2024

Accepted: 13 September 2024

Published: 17 September 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

There is a growing demand for materials that exhibit specific and enhanced electrical characteristics, such as low resistivity, high conductivity, and elevated electrical capacity, especially in the energy and electronics industry. Carbon nanotubes (CNTs)/Cu composites have attracted researchers' attention due to their high electrical conductivity [1]. Furthermore, the development of composite materials combining CNTs with Cu on aluminum substrate has sparked significant interest in the scientific and technological community. The search for new materials with superior characteristics is driven by the need to develop more efficient and innovative technologies in various sectors, including electronics, energy, transportation, and communications. This combination offers a unique opportunity to develop composite materials with superior electrical conductivity properties, which can be applied in a wide range of devices and systems requiring high energy efficiency and electrical performance.