



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPEQ**

**ANA LUISA COSTA DE CARVALHO**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE EXTRAÍDOS DO  
ALGODÃO NA RESISTENCIA À CORROSÃO E NAS PROPRIEDADES DOS  
ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn**

**TESE DE DOUTORADO**

Salvador

2025

**ANA LUISA COSTA DE CARVALHO**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE EXTRAÍDOS DO  
ALGODÃO NA RESISTENCIA À CORROSÃO E PROPRIEDADES DOS  
ELETRODEPÓSITOS DE Cu-Sn**

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Doutor(a) em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas Souza

Coorientadora: Profa. Dra. Claudia Lisiane Fanezzi

Salvador

Fevereiro de 2025

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete  
Sinay Neves, Escola Politécnica – UFBA.

---

C331 Carvalho, Ana Luisa Costa de.

Efeito da adição de nanocristais de celulose extraídos do algodão na resistência à corrosão e nas propriedades dos eletrodepósitos de Cu-Sn / Ana Luisa Costa de Carvalho. – Salvador, 2025.

98f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas Souza.

Coorientadora: Profa. Dra. Cláudia Lisiane Fanezzi.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2025.

1. Eletrodeposição. 2. Cu-Sn. 3. Corrosão. 4. Revestimento. 5. Celulose - nanocristais. I. Souza, Carlos Alberto Caldas. II. Fanezzi, Cláudia Lisiane. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

---

CDD: 660.283 04


---




A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese **"EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSES EXTRAIDOS DO ALGODÃO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS DE Cu-Sn OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO."** de **ANA LUISA COSTA DE CARVALHO** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Salvador, 13 de fevereiro de 2025.


Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 **CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUSA**  
Data: 14/02/2025 13:21:43-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Sousa  
(Orientador)

Documento assinado digitalmente  
 **ISABEL CRISTINA RIGOLI**  
Data: 22/02/2025 22:51:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Isabel Cristina Rigoli  
(Examinadora interna, UFBA)

Documento assinado digitalmente  
 **CARLOS ALBERTO DELLA ROVERE**  
Data: 21/02/2025 14:55:25-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere  
(Examinador externo, UFSCAR)



Documento assinado digitalmente

**FERDINANDO MARCO RODRIGUES BORGES**

Data: 21/02/2025 11:51:59-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Ferdinando Marco Rodrigues Borges**  
**(Examinador Externo, IFMA)**



Documento assinado digitalmente

**GRICIRENE SOUSA CORREIA**

Data: 20/02/2025 16:52:13-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profa. Dra. Gricirene Sousa Correia**  
**(Examinadora Externa, IFMA)**

*“Nunca, em nossa história, nos faltaram tanto a lucidez e a clarividência indispensáveis para equacionar os nossos problemas. Nunca foi tão escasso o sentido de bem comum, a noção de interesse público, que é o ponto de vista do povo inteiro. O que nos sobra, nesses tristes dias, são as vozes de irresponsáveis só sensíveis aos interesses minoritários, às razões do lucro.”*

(Darcy Ribeiro, 1991)

## **Agradecimentos**

À Deus, por esse momento chamado “presente” e tudo que eu ganhei no caminho até ele.

Ao meu orientador, Dr. Carlos Alberto Caldas Souza, pela imensurável paciência e apoio que foram imprescindíveis para a realização desse trabalho.

Aos meus pais, em especial à minha mãe por todo amor e apoio incondicional.

À minha filha, pela sua integral admiração ao meu caráter e ao meu trabalho de cientista.

À minha família por sempre representar o meu porto seguro nas andanças da vida, pessoas que significam aconchego o lugar pra voltar.

Ao meu companheiro Mikael e seus pais Claudeth e Samuel, pelo carinho e suporte.

Ao Laboratório de Materiais Metálicos e Corrosão da UFBA e aos amigos que fiz nessa trajetória.

Aos Laboratórios de Processamento de Materiais Cerâmicos, Laboratório de Corrosão e Laboratório de Síntese de Óxidos Metálicos e Catálise do IFMA pela infraestrutura e serviços cedidos para a realização desse trabalho.

Ao professor Carlos Rovere, responsável pelo Laboratório de Corrosão Munir Rachid na UFSCAR

Aos professores e coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ-UFBA) e do DAQ-IFMA.

À Fundação de Amparo à Pesquisa (FAPESB) pela ajuda com fomento a pesquisa, termo de outorga BOL0431/2018.

À Todos aqueles que torcem por mim.

Obrigada!

## RESUMO

Revestimentos de Cu-Sn contendo diferentes concentrações de nanocristais de algodão (CNC) (0% v/v, 1% v/v, 2,5% v/v, 5% v/v, 7,5% v/v) foram investigados. A adição de CNC no banho de deposição influenciou significativamente a morfologia, composição e estrutura dos revestimentos. Os resultados mostraram que a presença de partículas de CNC aumenta consideravelmente a concentração de Sn no revestimento, sendo a adição de 1% v/v de CNC aumentou o teor de Sn no depósito de 47,2 %m para 74,4 %m. A presença de CNC também reduziu a rugosidade dos revestimentos de Cu-Sn e promoveu o refinamento dos grãos, com um efeito mais pronunciado em revestimentos contendo 1% v/v e 2,5% v/v de CNC. Foi observada uma melhora na eficiência de corrente com a adição de 1% v/v e 2,5% v/v de CNC, reduzindo o consumo de energia em pelo menos 25% para a eletrodeposição dos revestimentos. Além disso, a adição de CNC aumentou significativamente o ângulo de contato dos revestimentos, sendo que o revestimento obtido com 2,5% v/v de CNC, apresentando um ângulo de contato de 120,30°, possui potencial para aplicação como refletor solar em condições úmidas e empoeiradas devido ao seu caráter altamente hidrofóbico. A resistência à corrosão dos revestimentos de Cu-Sn em solução de NaCl 3,5% m exibiu uma melhora marcante com a adição de partículas de CNC. O teor ótimo de 1% v/v de nanocristais de celulose foi identificado como a concentração que promove revestimentos com resistência máxima à corrosão, resultado diretamente associado à influência dos nanocristais na morfologia, estrutura cristalina e, principalmente, na composição química dos revestimentos de Cu-Sn.. Esses resultados destacam o potencial dos nanocristais de celulose como aditivos eficazes para melhorar diversos aspectos do desempenho dos revestimentos de Cu-Sn.

**Palavras-Chave:** Corrosão, , Cu-Sn, Revestimento, Eletrodeposição, CNC.



## ABSTRACT

Cu-Sn coatings containing different concentrations of cotton nanocrystals (CNC) (0% v/v, 1% v/v, 2.5% v/v, 5% v/v, 7.5% v/v) were investigated. The addition of CNC in the deposition bath significantly influenced the morphology, composition, and structure of the coatings. The results showed that the presence of CNC particles considerably increased the Sn concentration in the coating, from 47,2 %wt. to 74,4 %wt. with the addition of 1% v/v CNC. The presence of CNC also reduced the roughness of the Cu-Sn coatings and promoted grain refinement, with a more pronounced effect in coatings containing 1% v/v and 2.5% v/v CNC. An improvement in current efficiency was observed with the addition of 1% v/v and 2.5% v/v CNC, reducing energy consumption by at least 25% for the electrodeposition of the coatings. Additionally, the addition of CNC significantly increased the contact angle of the coatings, with the coating obtained with 2.5% v/v CNC presenting a contact angle of 120.30°, showing potential for application as a solar reflector in humid and dusty conditions due to its highly hydrophobic character. The corrosion resistance of Cu-Sn coatings in 3.5% NaCl solution exhibited a marked improvement with the addition of CNC particles. The optimal content of 1% v/v cellulose nanocrystals was identified as the concentration that promotes coatings with maximum corrosion resistance, a result directly associated with the influence of nanocrystals on the morphology, crystalline structure, and, most importantly, the chemical composition of Cu-Sn coatings. These results highlight the potential of cellulose nanocrystals as effective additives to improve various performance aspects of Cu-Sn coatings.

**Keywords:** Corrosion, Cu-Sn, Coating, Electrodeposition, CNC.

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Esquema básico de uma célula eletrolítica. Fonte: (Hussain et al., 2020).....  | 8  |
| Figura 2- Diagrama de fase termodinâmico Cu-Sn. Fonte: (Kannojia e Dixit, 2021) ...   | 14 |
| Figura 3 - Interface das superfícies de Cu e Sn obtidas por eletrodeposição, recozidos à 423 K por 5h. Fonte: (TANG et al., 2010) .....   | 19 |
| Figura 4 - Representação esquemática da evolução das fases dos IMCs de Cu-Sn com a formação de microvazios devido ao efeito Kirkendall. Fonte:(Kannojia e Dixit, 2021)  | 20 |
| Figura 5 - Curvas voltamétricas para substratos de Pt em 0,12 M de CuSO <sub>4</sub> , 0,10 M de SnCl <sub>2</sub> e 1,0 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (linha contínua em (a) e (b)), em(a) 0,10 M de SnCl <sub>2</sub> e 1,0 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (linha tracejada), e em (b) 0,12 M de CuSO <sub>4</sub> e 1,0 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (linha tracejada), a 10 mV s <sup>-1</sup> . Fonte: (Carlos et al., 2000) ..... | 21 |
| Figura 6 - Imagem mostrando a cadeia hierárquica a partir das fontes de celulose até a estrutura molecular da celulose. Fonte: Lavoine <i>et al.</i> (2012) .....   | 30 |
| Figura 7 - Representação esquemática dos mecanismos utilizados nos métodos de extração de CNCs Fonte:(Cidreira et al., 2021) .....  | 32 |
| Figura 8- Corpos de prova de face redonda (à esquerda) e face quadrada (à direita) Fonte: Modificado de Pedroza,(2013). .....   | 39 |
| Figura 9 - Procedimento experimental para obtenção dos nanocristais de algodão efetuado por Santana (2016). Fonte: Lopes (2022) .....   | 40 |
| Figura 10 - Aspecto dos banhos (a) recém preparados e (b) envelhecidos por uma semana. ....   | 41 |
| Figura 11 - Representação esquemática da célula de eletrodeposição (a) e aspecto final do revestimento (b).....   | 42 |
| Figura 12 - Montagem experimental do experimento de voltametria cíclica. ....   | 44 |
| Figura 13 - Dispositivo experimental para análise de molhabilidade .....  | 47 |
| Figura 14 - imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros de dispersão de energia (EDS) ilustram a morfologia superficial e a composição elementar do revestimento da liga Cu-Sn na ausência (Fig. a) e na presença de diferentes concentrações d de nanocristais de algodão (CNC): <b>1% v/v</b> (Fig. b), <b>2,5% v/v</b> (Fig. c), <b>5,0% v/v</b> (Fig. d) e <b>7,5% v/v</b> (Fig. e). ....                                     | 52 |
| Figura 15 - Concentração de Cu e Sn em revestimentos de Cu-Sn eletrodepositados na ausência (47,2% em peso de Sn) e na presença de 1% v/v (74,4% em peso de Sn), 2,5% v/v (69,2% em peso de Sn), 5,0% v/v (61,5% em peso de Sn) e 7,5% v/v (57,4% em peso de Sn) de nanocristais de algodão (CNC). Os valores são baseados em análises realizadas em triplicata, com um desvio máximo de ±0,05%. ....   | 53 |
| Figura 16 - Imagens de MEV em seção transversal do depósito de Cu-Sn provenientes de: a) ausência de partículas; b) 1% v/v de partículas; c) 7,5% v/v de partículas de CNC. As setas amarelas indicam fissuras internas nos revestimentos. ....   | 55 |
| Figura 17- Voltametria Cíclica do eletrólito contendo 0,12 mol/L de CuSO <sub>4</sub> + 1 mol/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na ausência (linha preta) e presença de 1% v/v de partículas de CNC (linha vermelha). ....  | 58 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 18 - Voltametria Cíclica do eletrólito contendo 0,10 mol/L de $\text{SnCl}_2$ + 1 mol/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ na ausência (linha preta) e presença de 1% v/v de partículas de CNC (linha vermelha).....   | 59 |
| Figura 19 - Voltametria Cíclica do eletrólito contendo 0,12 mol/L de $\text{CuSO}_4$ + 0,10 mol/L de $\text{SnCl}_2$ + 1 mol/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ na ausência (linha preta) e presença de 1% v/v de partículas de CNC (linha vermelha).....   | 60 |
| Figura 20 - Padrões de DRX dos revestimentos obtidos na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (CNC). Onde: (a) 0 % v/v; (b) 1,0 % v/v; (c) 2,5 % v/v; (d) 5,0 % v/v; e (e) 7,5 % v/v de partículas de CNC. Os padrões de DRX correspondem aos compostos intermetálicos (IMC) ortorrômbico $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ (PDF n° 00-001-1240) e monoclinico $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (PDF n° 00-045-1488), às fases metálicas tetragonais $\beta\text{-Sn}$ (PDF n° 00-004-0673) e ao substrato de Fe (PDF n° 01-085-1410)... | 62 |
| Figura 21 - Coeficiente de textura (TC) do revestimento de Cu-Sn obtido na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (CNC). Onde: $\eta$ e $\epsilon$ correspondem, respectivamente, a $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ e $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ .....  | 63 |
| Figura 22 - Ângulo de contato dos revestimentos de Cu-Sn na ausência e presença de 1% v/v, 2,5% v/v, 5,0% v/v e 7,5% v/v de nanocristais de algodão (CNC).....  | 70 |
| Figura 23 - Curvas de polarização potenciodinâmica em uma solução de NaCl a 3,5% em peso para revestimentos de Cu-Sn obtidos na ausência e presença de diferentes concentrações de partículas de CNC (% v/v). ....  | 72 |
| Figura 24 - Diagrama de Nyquist (a) e Diagrama de Fase de Bode (b) correspondentes aos testes de EIS para revestimentos de Cu-Sn obtidos na ausência e presença de diferentes concentrações de partículas de CNC (% v/v) imersos em solução de NaCl a 3,5% p.....   | 75 |
| Figura 25 - O Circuito Elétrico Equivalente (CEE) Complexo Utilizado para o Ajuste dos Dados Experimentais de EIS dos Revestimentos de Cu-Sn Imersos em Solução de NaCl a 3,5% m.....   | 77 |
| Figura 26 - Valores de Microdureza dos Revestimentos de Cu-Sn na Ausência e Presença de Diferentes Concentrações de CNC (% v/v) .....   | 85 |

## INDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Efeito da densidade de corrente e presença de aditivos na composição da liga de Cu-Sn. ....  | 15 |
| Tabela 2 - Propriedades das fases Cu, Sn, e seus compostos intermetálicos à temperatura ambiente Fonte:(Kannojia e Dixit, 2021) .....   | 23 |
| Tabela 3 - Resultados na resistência à corrosão e eficiência de deposição de sobre a incorporação de nanocelulose como aditivo em ligas de zinco obtidas por eletrodeposição .....  | 34 |
| Tabela 4 - Prospeção acadêmica pelo Science Direct.....   | 36 |
| Tabela 5 Composição do banho ácido de referência .....  | 41 |
| Tabela 6 - Concentração de aditivo nos banhos de deposição .....  | 42 |
| Tabela 7 - Rugosidade do Cu-Sn na ausência e presença de diferentes concentrações de CNC (% v/v), onde Ra corresponde à média aritmética dos vales e picos da área de amostragem. As medições foram realizadas em triplicata, com um erro máximo de $\pm 0,03 \mu\text{m}$ . .... | 54 |
| Tabela 8 - Tamanho médio dos cristalitos de Cu-Sn e microdeformação na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (% v/v).....  | 64 |
| Tabela 9 Eficiência de corrente e energia consumida durante o processo de eletrodeposição do revestimento de Cu-Sn na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (CNC). ....  | 67 |
| Tabela 10 - Valores de condutividade dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (CNC). ...  | 68 |
| Tabela 11 Valores de Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), Densidade de Corrente de Corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) e Resistência de Polarização ( $R_p$ ) dos Depósitos de Cu-Sn .....   | 74 |
| Tabela 12 - Parâmetros Eletroquímicos Ajustados a Partir dos Dados Experimentais de EIS das Amostras de Revestimento de Cu-Sn em Solução de NaCl a 3,5% m . ....  | 79 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|       |   |
|-------|---|
| A     | Área  |
| CA    | Ângulo de contato   |
| CE    | Eficiência de deposição   |
| CEE   | Circuito elétrico equivalente   |
| CNC   | Nanocristais de celulose extraídos do algodão                           |
| CPE   | Elemento de fase constante  |
| d     | Tamanho do cristalito   |
| DRX   | Difração de Raios X   |
| e     | Espessura teórica do depósito   |
| E°    | Potencial da célula   |
| EC    | Consumo de Energia  |
| Ecorr | Potencial de corrosão   |
| EDS   | Energia dispersiva de Raios X   |
|       | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - do inglês "Electrochemical |
| EIS   | Impedance Spectroscopy"   |
| F     | Constante de Faraday  |
| I     | Intensidade da corrente   |
| icorr | Densidade de corrente de corrosão                                       |
| IMC   | Compostos intermetálicos de Cu-Sn - do inglês "Intermetallic compounds" |
| m     | Massa em gramas   |
| MEV   | Microscopia Eletrônica de Varredura                                     |
| MM    | Massa molecular   |
| MSA   | Ácido metanosulfônico   |
| Mt    | Massa teórica   |
| $n$   | Número de elétrons  |
| NC    | Nanocristais de celulose  |
| $n_i$ | Número de mols  |
| OG    | Óxido de Grafeno  |
| PTFE  | Poli tetra fluor etileno  |
| $Q$   | Carga elétrica  |
| R     | Resistência associada ao elemento do arranjo físico de impedância       |
| Rct   | Resistência à transferência de carga                                    |
| RES   | Reação em estado sólido   |
| Rp    | Resistência à polarização   |
| SCE   | Eletrodo de calomelano saturado- do inglês "Saturated Calomel electrode |

|           |                             |
|-----------|-----------------------------|
| SI        | Sistema internacional       |
| TC        | Coeficiente de Textura      |
| VC        | Voltametria cíclica         |
| $Z_{CPE}$ | Impedância associada ao CPE |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|               |  |
|---------------|--|
| %m            | porcentagem em massa                               |
| % v/v         | Porcentagem em volume                              |
| $I(hkl)$      | Intensidade do pico de difração                    |
| $\alpha$      | Parâmetro associado à idealidade capacitiva        |
| $\beta_{hkl}$ | Alargamento do pico à meia altura                  |
| $\varepsilon$ | Microdeformação                                    |
| $\theta$      | Ângulo de Bragg                                    |
| $\lambda$     | Comprimento de onda da radiação incidente          |
| $\rho$        | Massa específica                                   |
| $\chi^2$      | Erro associado ao ajuste do circuito eletroquímico |
| $Y_0$         | Admitância Relacionada ao CPE                      |
| $\omega$      | Frequência angular                                 |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| CAPÍTULO 1   | 1  |
| 1. INTRODUÇÃO .....  | 2  |
| 1.1. OBJETIVO GERAL .....  | 4  |
| 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                 | 5  |
| 1.3. JUSTIFICATIVA .....   | 5  |
| CAPÍTULO 2   | 7  |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                                   | 8  |
| 2.1. O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO .....                         | 8  |
| 2.1.1. Lei de Faraday  | 8  |
| 2.2. ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Cu-Sn .....                     | 11 |
| 2.2.1. Aplicações  | 11 |
| 2.2.2. Composição química e microestrutural                      | 13 |
| 2.3. MECANISMO DE REAÇÃO DE <i>IMCs</i> DE Cu-Sn .....           | 17 |
| 2.3.1. Mecanismo de Reação por Eletrodeposição                   | 20 |
| 2.4. PROPRIEDADES DAS LIGAS DE CU-SN.....                        | 23 |
| 2.5. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE CU-SN.....               | 25 |
| 2.5.1. Influência da composição da liga                          | 25 |
| 2.5.2. Influência da textura do depósito                         | 26 |
| 2.6. ELETRODEPOSIÇÃO E SUSTENTABILIDADE.....                     | 29 |
| 2.6.1. Nanocristais de celulose (NC)                             | 30 |
| 2.6.2. Algodão como fonte de nanocristais                        | 33 |
| 2.6.3. Aplicação da nanocelulose como aditivo na eletrodeposição | 33 |
| 2.7. PROSPECÇÃO ACADÊMICA  | 35 |
| CAPÍTULO 3   | 37 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....                                     | 38 |
| 3.1. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO E CORPOS DE PROVA                   | 38 |
| 3.1.1. Características e tratamento do substrato                 | 38 |
| 3.1.2. Preparação dos corpos de prova                            | 38 |
| 3.2. PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETROQUÍMICOS                        | 40 |
| 3.3. PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO                                 | 42 |
| 3.4. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO DO DEPÓSITO            | 43 |
| 3.5. ESTUDO DA DEPOSIÇÃO CATÓDICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)   | 44 |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| 3.6.       | MICROETRUTURA DO REVESTIMENTO  | 45 |
| 3.7.       | AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO  | 46 |
| 3.8.       | MOLHABILIDADE  | 47 |
| 3.9.       | MICRODUREZA  | 48 |
| CAPÍTULO 4 |  | 49 |
| 4.         | RESULTADOS E DISCUSSÕES .....  | 50 |
| 4.1.       | Efeito das Partículas de Nanocristais de Algodão (CNC) na Morfologia e Composição do Revestimento de Cu-Sn | 50 |
| 4.2.       | Efeito das Partículas de Nanocristais de Algodão (CNC) na Cinética de Deposição do Revestimento de Cu-Sn   | 57 |
| 4.3.       | Avaliação dos Nanocristais de Algodão (CNC) na Estrutura do Revestimento de Cu-Sn                          | 60 |
| 4.4.       | Eficiência de Corrente   | 66 |
| 4.5.       | Efeito dos Nanocristais de Algodão (CNC) na Molhabilidade do Revestimento de Cu-Sn                         | 69 |
| 4.6.       | Efeito da adição de nanocristal de algodão (CNC) na resistência à corrosão do revestimento Cu-Sn           | 71 |
| 4.7.       | Efeito da Adição de Nanocristais de Algodão (CNC) na Microdureza do Revestimento de Cu-Sn                  | 83 |
| CAPÍTULO 5 |  | 87 |
| 5.         | CONCLUSÕES .....   | 88 |
| 6.         | PROPOSTA PARA FUTUROS TRABALHOS .....  | 89 |
| 7.         | REFERÊNCIAS.....   | 90 |



---

---

# **CAPÍTULO 1**

## Introdução e Objetivos

---

---

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos desempenham um papel fundamental na indústria e em setores essenciais como energia, transporte e infraestrutura. A degradação desses materiais devido ao processo de corrosão constitui um problema de escala global, com impactos econômicos que ultrapassam trilhões de dólares anualmente, correspondendo a uma parcela significativa superior a 3% do PIB mundial (Petit, 2024). Esses custos englobam despesas diretas, incluindo manutenção, reparos e substituição de componentes corroídos, bem como perdas indiretas associadas à interrupção de operações industriais e falhas estruturais. Tais ocorrências não apenas comprometem a eficiência operacional e geram custos econômicos, mas colocam em risco vidas humanas, ecossistemas naturais e aumentam a vulnerabilidade de comunidades inteiras.

Para mitigar esses efeitos, a prevenção contra a corrosão é imprescindível, e nesse contexto, os revestimentos metálicos tem ganhado destaque não só pela conferência de aumento da resistência à corrosão em diversos ambientes agressivos, mas também pela conferência de propriedades estéticas e protetivas de resistência à abrasão e desgaste, aumentando o tempo de vida útil das peças protegidas.

Produtos com maior durabilidade exigem menos manutenção e substituição, resultando em menor consumo de recursos e menor geração de resíduos ao longo do ciclo de vida do material. Dessa forma, o desenvolvimento de revestimentos mais resistentes não apenas contribui para a inovação tecnológica, mas também promove a eficiência de recursos e a sustentabilidade.

Devido à sua elevada resistência à corrosão e desgaste e excelente durabilidade em diferentes ambientes, ligas de cobre-estanho (Cu-Sn) são amplamente utilizadas na fabricação e revestimento de conectores elétricos, mancais automotivos, rotores de bombas e equipamentos expostos a atmosferas agressivas, como as encontradas na indústria química e marítima. Sua capacidade de formar camadas protetoras passivas, compostas por óxidos de cobre e estanho, contribui significativamente para a proteção contra a corrosão, prolongando a vida útil dos componentes (Chang *et al.*, 2019a; Robbiola, Baroux e Keddam, 1994).

Além das propriedades químicas da liga, a qualidade morfológica dos revestimentos é essencial para garantir uma proteção eficaz contra a corrosão. Nesse contexto, a eletrodeposição é uma técnica amplamente utilizada para a aplicação de revestimentos metálicos em superfícies. Os revestimentos obtidos por eletrodeposição possuem uma ampla gama de aplicações devido à sua versatilidade e eficiência na modificação de superfícies metálicas. A técnica permite o controle da composição, morfologia e espessura dos depósitos, fatores que influenciam diretamente as propriedades dos materiais, promovendo uma melhoria na eficiência da funcionalidade do revestimento.

Inovações na eletrodeposição continuam a expandir suas aplicações tecnológicas. A formulação de banhos, domínio de parâmetros de processo e utilização de aditivos na síntese de revestimentos por eletrodeposição que tem como objetivo alterar variáveis como a morfologia do revestimento, o tamanho de grão e a composição química da liga, desempenham um papel fundamental na inovação tecnológica, resultando em propriedades mecânicas e físico-químicas melhoradas na obtenção de revestimentos funcionais com alto desempenho em sua aplicação.

Além da inovação, a situação de degradação ambiental do planeta exige que o desenvolvimento tecnológico esteja aliado à estratégias sustentáveis e ecológicas, nesse sentido, a utilização de celulose e de produtos naturais como aditivos é uma excelente alternativa. A celulose pode ser obtida a partir de insumos vegetais como madeira e algodão, como também de resíduos não processados da indústria que não apresentam valor agregado, dessa forma, a proposta da celulose como aditivo promove destinação e valor agregado a esses materiais, fomentando a chamada bioeconomia circular, onde produtos sem destinação retornam à cadeia de manufatura, fechando um ciclo produtivo sem rejeitos.

A celulose possui uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades versáteis, sendo utilizada em setores como a indústria de papel e embalagens, têxteis, farmacêutica, cosmética e na produção de biopolímeros. Além dessas aplicações tradicionais, a celulose tem se destacado no desenvolvimento de materiais compósitos e revestimentos funcionais, onde atua como agente de reforço, estabilizador de dispersões e aditivo para controle de propriedades mecânicas e térmicas. Quando a celulose é convertida em sua forma nanométrica, originando os nanocristais de celulose (NCs), suas propriedades são significativamente aprimoradas. Os NCs apresentam propriedades que

melhoram capacidade de interação com matrizes poliméricas ou metálicas, o que resulta em um desempenho superior em aplicações avançadas(Cidreira *et al.*, 2021; Sharma *et al.*, 2019; Trache *et al.*, 2020).

Entre as fontes celulósicas, o algodão se destaca por sua abundância, baixo custo e alta pureza, tornando-se uma matéria-prima ideal para a extração de nanocristais de celulose (NCs). Os nanocristais extraídos do algodão (CNC – do inglês “*Cotton nanocrystals*”) apresentam uma estrutura altamente cristalina que favorece sua dispersão em banhos eletroquímicos e sua eficiente incorporação na matriz metálica (Ansell e Mwaikambo, 2009). Essa característica contribui para o refinamento da microestrutura do revestimento, promovendo uma distribuição mais homogênea dos grãos e o preenchimento de defeitos internos e superficiais do revestimento, aumentando a performance do material, reduzindo falhas que poderiam atuar como sítios iniciadores de corrosão.

Diante desse cenário, esta pesquisa propõe uma abordagem inovadora ao investigar o efeito da adição de nanocristais de celulose extraídos do algodão (CNCs) na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas dos revestimentos de Cu-Sn obtidos por eletrodeposição. O estudo combina o potencial anticorrosivo das ligas Cu-Sn com a versatilidade e sustentabilidade dos CNCs, promovendo avanços tanto na performance funcional dos revestimentos quanto na redução do impacto ambiental do processo eletroquímico. Ao integrar tecnologia e sustentabilidade, este trabalho contribui para o desenvolvimento de revestimentos metálicos de alta eficiência e menor pegada ecológica, alinhando-se às demandas atuais da indústria por soluções mais ecológicas e de maior durabilidade.

## **1.1. OBJETIVO GERAL**

Investigar a influência de nanocristais de celulose, obtidos a partir da fibra do algodão, como aditivo em revestimentos metálicos de Cu-Sn sintetizados por eletrodeposição, na morfologia, composição, microestrutura, cinética de deposição, consumo energético e o efeito na resistência à corrosão do depósito, com objetivo de desenvolver uma solução sustentável, inovadora e eficiente para revestimentos anticorrosivos tradicionais de Cu-Sn.

## **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analisar o efeito dos nanocristais na morfologia, composição e estrutura dos depósitos de Cu-Sn sem aditivo e com diferentes concentrações do aditivo.
- Investigar a influência da adição de nanocristais como aditivo na composição do depósito através da análise de cinética de deposição do revestimento no substrato de aço.
- Comparar a eficiência de deposição e consumo energético na síntese dos revestimentos de Cu-Sn sem aditivo e com diferentes concentrações do aditivo de nanocristais.
- Avaliar a resistência à corrosão dos depósitos de Cu-Sn através de ensaios eletroquímicos com e sem adição de nanocristais.
- Investigar a influência dos nanocristais na dureza do revestimento Cu-Sn.

## **1.3. JUSTIFICATIVA**

A corrosão é um problema global que causa impactos econômicos e ambientais significativos, representando mais de 3% do PIB mundial. O desenvolvimento de revestimentos metálicos ou não metálicos constitui uma das mais eficientes estratégias para mitigar os impactos da corrosão, promovendo aumento do ciclo de vida dos materiais, redução do consumo de recursos e geração de resíduos. As ligas de Cu-Sn são amplamente utilizadas como revestimentos anticorrosivos devido à sua resistência à corrosão e propriedades mecânicas superiores, sendo aplicadas em setores como transporte, eletrônica e energia.

A eletrodeposição é uma técnica promissora para a síntese de revestimentos metálicos, permitindo o controle da composição, morfologia e microestrutura dos depósitos. As ligas de Cu-Sn obtidas por esse processo apresentam vantagens como maior uniformidade, adesão ao substrato e personalização das propriedades físicas e químicas. Além disso, a eletrodeposição possibilita a incorporação de aditivos que melhoram o desempenho dos revestimentos, tornando-os mais resistentes ao desgaste e à corrosão. O uso dessa técnica, aliado a novas formulações de banhos eletroquímicos, amplia as

aplicações das ligas Cu-Sn, que vão desde revestimentos decorativos até aplicações em catálise e energia.

Por serem biodegradáveis e derivados de fontes renováveis, a introdução de nanocristais de celulose extraídos do algodão (*CNC*) como aditivos na eletrodeposição de Cu-Sn representa uma inovação sustentável e eficiente, minimizando o impacto ambiental da eletrodeposição, tornando-a uma alternativa mais ecológica para a indústria. Dessa forma, a pesquisa não apenas contribui para o avanço tecnológico dos revestimentos anticorrosivos, mas também reforça a sustentabilidade do processo.

---

---

## **CAPÍTULO 2**

### Revisão Bibliográfica

---

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

No processo de eletrodeposição, o revestimento é formado por meio de reações de redução de íons metálicos promovidas por uma fonte externa de corrente elétrica, ocorrendo sobre uma superfície condutora denominada cátodo ou eletrodo de trabalho. Para que esse processo seja viável, o equilíbrio eletroquímico do sistema é mantido por reações de oxidação que ocorrem simultaneamente no contra-eletrodo (ou ânodo), permitindo o fluxo contínuo de elétrons e a deposição uniforme do material (Paunovic e Schlesinger, 2005). A Figura 1 ilustra o esquema básico de uma célula eletrolítica, destacando a direção das reações de oxidação e redução, bem como o fechamento do circuito eletroquímico, essencial para a condução do processo.

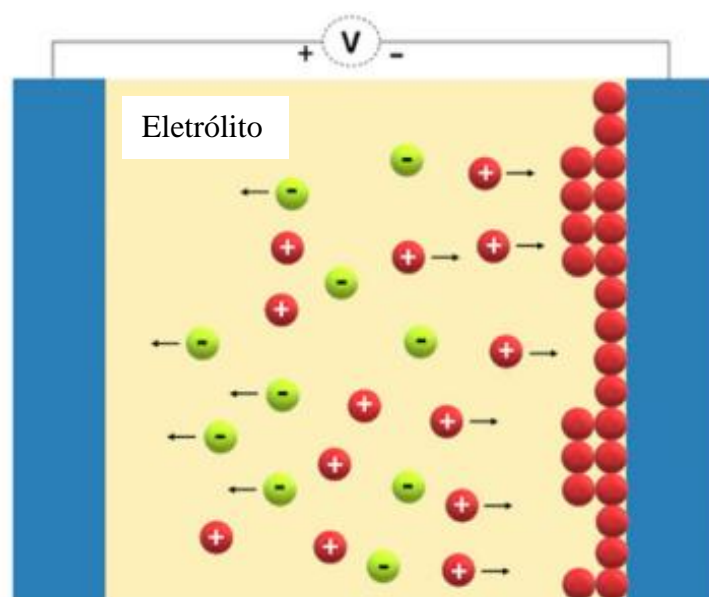


Figura 1 - Esquema básico de uma célula eletrolítica.  
Fonte: (Modificado de Hussain et al., 2020)

#### 2.1.1. Lei de Faraday

A lei de Faraday relaciona diretamente a corrente elétrica e número de átomos (que pode ser convertido em massa) envolvidos na reação. De acordo com essa lei, a corrente elétrica envolvida na reação é estequiometricamente equivalente ao número de mols de elétrons fornecidos ou adquiridos na reação. (Paunovic e Schlesinger, 2005).



Sendo assim, quando  $n_i$  moles de metal reagem (reduzem ou oxidam), o numero de elétrons  $n$  que participa da reação gera carga elétrica  $Q$  (unidades SI em Coulomb). A carga gerada é contabilizada pela equação 1.

$$Q = nFn_i \quad (1)$$

De modo que, a intensidade da corrente  $I$  em Ampere (A) é obtida pela quantidade de carga transferida em uma seção do condutor pelo tempo  $t$  em segundos, ou seja, a intensidade da corrente é proporcional à velocidade da reação  $\frac{dni}{dt}$  medida em  $\text{mol s}^{-1}$  apresentada nas equações 2 e 3.

$$\frac{dQ}{dt} = nF \frac{dni}{dt} \quad (2) \quad \frac{dQ}{dt} = I \quad (3)$$

Através dessas relações, a massa de metal eletrodepositada, ou seja, a massa de íons metálicos que saem da solução e se reduzem na superfície formando um filme metálico pode ser calculada pela equação 4:

$$mt = \frac{MM I t}{n F} \quad (4)$$

Onde  $mt$  corresponde a massa em gramas de metal depositada no substrato e  $MM$  corresponde a massa molecular do metal a ser depositado. Para ligas metálicas, a massa molecular equivale à média ponderada das massas dos metais que compõem a liga, obtida pela equação 5:

$$MM_{(1)-(2)} = \%(1).MM_1 + \%(2).MM_2 \quad (5)$$

Onde os índices (1) e (2) correspondem aos metais que compõem a liga metálica, dessa forma, a massa específica de uma liga metálica composta pelos metais 1 e 2 pode ser estimada pela equação 6:

$$\rho_{1-2} = \rho_1 \frac{m_1}{mt} + \rho_2 \frac{m_2}{mt} \quad (6)$$

Onde  $\rho_{1-2}$  corresponde à massa específica em  $\text{g/cm}^3$  da liga composta pelos metais 1 e 2,  $\rho_1$  e  $m_1$  correspondem respectivamente a massa específica do metal 1 puro e a massa em gramas do metal 1 no revestimento,  $\rho_2$  e  $m_2$  correspondem respectivamente a

massa específica do metal 2 puro e a massa em gramas do metal 2 no revestimento e  $m_t$  corresponde à massa total do revestimento.

E finalmente, através das manipulações da lei de Faraday, a espessura teórica do depósito formado sobre o substrato pode ser medida na eletrodeposição em uma área de substrato bem definida, como mostra a equação 7.

$$mt = e A \rho \quad (7)$$

Onde  $e$  corresponde a espessura do depósito formado em  $\mu\text{m}$ ,  $A$  a área da superfície do substrato em  $\text{cm}^2$  e  $\rho$  a massa específica do metal, ou  $\rho_{1-2}$  no caso de ligas metálicas.

A densidade de corrente também pode ser compreendida como a distribuição da transferência de carga em uma determinada área, para reações eletroquímicas, equivale à velocidade da reação na área da superfície em que a reação acontece, mostrada na equação 8.

$$d = \frac{I}{A} \quad (8)$$

Onde  $I$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) corresponde à intensidade da corrente em  $\text{mA}$  (miliamper) e  $A$  corresponde a área com que a reação acontece, medida em  $\text{cm}^2$ . As unidades utilizadas no sistema usual de medidas cgs são frequentemente mais convenientes para uso do que as do SI (Sistema Internacional de unidades) para processos em escala laboratorial.

### 2.1.2. Influência de aditivos

O termo “aditivo” refere-se a componentes químicos orgânicos ou inorgânicos, solúveis ou insolúveis, que são adicionados ao banho eletrolítico com a finalidade de desempenhar objetivos específicos de ação no revestimento. Esses objetivos podem ser: nivelamento e regularização da superfície, brilho do revestimento e aumento de aderência do filme ao substrato (Muhlar e Groot, 2011), aumento da eficiência de deposição (Barbosa *et al.*, 2022), e/ou a melhora de propriedades do revestimento como resistência à corrosão e desgaste (Gupta e Srivastava, 2019), densidade (Oliveira Junior *et al.*, 2024), tensões internas e dureza dos depósitos metálicos (Borges *et al.*, 2023).

Segundo (Weil, 1989), a maior parte dessas propriedades dos eletrodepósitos dependerá da sua estrutura, portanto, ajustando as variáveis da etapa de eletrodeposição e utilizando aditivos apropriados, é possível controlar, a estrutura do depósito e consequentemente, as suas propriedades.

## **2.2. ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Cu-Sn**

### **2.2.1. Aplicações**

As ligas de Cu-Sn obtidas por eletrodeposição apresentam ampla versatilidade, como mostram alguns exemplos de aplicações e potenciais aplicações, devido às propriedades dos depósitos:

- Decorativas: de acordo com a sua composição química, as ligas de Cu-Sn podem apresentar diversas cores como diversos tons de avermelhados, amarelados, cinza ou marrom, com aspecto brilhante ou fosco (Bengoa *et al.*, 2017; Walsh e Low, 2016);
- Protetivas contra o desgaste: Devido à sua excelente resistência à corrosão e resistência ao desgaste, ligas de Cu-Sn eletrodepositadas têm sido amplamente aplicadas para proteger componentes de bombas, mancais e sistemas hidráulicos. A adição de partículas de grafeno, SiC e PTFE às ligas de Cu-Sn mostrou aumento na resistência ao desgaste e redução o coeficiente de atrito do revestimento (Ying *et al.*, 2019), contribuindo para o aumento da vida útil em peças de máquinas submetidas a altas cargas e condições de fricção, como mancais e engrenagens;
- Protetivas contra a corrosão: Ligas de Cu-Sn são amplamente aplicadas na preservação de artefatos culturais devido à formação de uma pátina protetora natural ou artificial. Essa camada rica em estanho é estável e resistente a alterações ambientais, protegendo peças de bronze antigas contra degradação adicional (Chang *et al.*, 2019). Revestimentos de ligas de Cu-Sn obtidos por eletrodeposição, especialmente aqueles com maior teor de estanho, demonstraram excelente resistência à corrosão em meios de sulfato e cloreto. Esses revestimentos formam camadas passivas

compostas por óxidos de estanho e cobre que atuam como barreiras físicas contra a penetração de íons corrosivos (Berretti et al., 2020; Muller, Laïk e Guillot, 2013);

- Proteção antibacteriana: trabalhos recentes (Kang *et al.*, 2016; Kharitonov *et al.*, 2021) apontam que as ligas de Cu-Sn depositadas em superfícies mostraram elevada atividade antibacteriana contra o *Staphylococcus aureus*, especialmente quando a proporção de cobre no filme é aumentada. Com eficácias antibacterianas de até 100%, essas superfícies podem ser aplicadas em áreas hospitalares, como camas, maçanetas e mesas, onde a prevenção de infecções é crítica. Essa eficácia ocorre devido à liberação de íons  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ , que interagem com as membranas celulares bacterianas, destruindo sua estrutura;
- Condutivas em microeletrônicos: Devido à sua capacidade de formar compostos intermetálicos estáveis, ligas de Cu-Sn são usadas para criar conexões muito pequenas e resistentes em dispositivos eletrônicos, como sensores e chips de memória. A possibilidade de controle dos parâmetros de eletrodeposição, como densidade de corrente e composição do banho, pode minimizar a formação de defeitos e controlar a espessura do revestimento, otimizando a confiabilidade e eficiência das conexões (Kannojia e Dixit, 2021; Yu *et al.*, 2014);
- Catalíticos: Catalisadores baseados em ligas de Cu-Sn tem sido explorados para a produção de combustíveis sustentáveis (Zheng *et al.*, 2019). No trabalho de Zheng *et al.*, 2019, ligas de Cu-Sn obtidas por eletrodeposição foram aplicadas como superfície catalítica para reações de eletro-redução de  $\text{CO}_2$  para gerar compostos de carbono de alto valor agregado, o material apresentou elevada seletividade para a produção de formiato, com baixa evolução de hidrogênio e formação de CO. Esses catalisadores, obtidos por eletrodeposição, apresentam uma eficiência faradaica de até 95% para a conversão de  $\text{CO}_2$  a formiato, com excelente estabilidade em operações contínuas por mais de 50 horas. Essa abordagem não apenas reduz emissões de carbono, mas também oferece uma rota para transformar resíduos de  $\text{CO}_2$  em produtos químicos úteis, unindo diretamente a inovação com sustentabilidade;

- Produção de energia (baterias): As ligas de Cu-Sn tem sido propostos como ânodos em baterias de lítio, pois além da sua resistência à oxidação, a superfície eletrodepositada de Cu-Sn promove uma interface estável e minimiza o impacto de deformações volumétricas durante a deposição e dissolução das reações reversíveis de lítio, aumentando a vida útil das baterias em mais de 300 ciclos, mantendo sua eficiência em altas taxas de carga e descarga (Ni *et al.*, 2022);
- Produção de energia (materiais para refletores): A propriedade de refletância especular é essencial para sistemas de energia solar, onde a luz solar deve ser refletida e concentrada para gerar energia térmica, determinadas composições de Cu-Sn podem apresentar refletância especular de até 80%, com superfície hidrofóbica de ângulo de contato  $109^\circ$  (Alex *et al.*, 2016). Além da refletância, devido às propriedades de excelente resistência ao desgaste e boa aderência, as ligas de Cu-Sn obtidas por eletrodeposição permitem que os refletores suportem condições de alta umidade e exposição a poeira. Nesse contexto, superfícies hidrofóbicas reduzem o acúmulo de poeira e facilitam a limpeza, o que é crucial para manter a eficiência dos refletores em ambientes externos.

Sendo assim, é possível constatar que a possibilidade de personalização das propriedades por meio de parâmetros de eletrodeposição e influência de aditivos (composição do banho) reflete a inovação tecnológica associada a essas ligas, consolidando-as como alternativas estratégicas para atender demandas globais por soluções mais eficientes, duráveis e ambientalmente responsáveis.

## **2.2.2. Composição química e microestrutural**

Na química do estado sólido, as composições químicas e microestruturais estão intrinsecamente relacionadas, e quando estáveis, são previstas nos diagramas de fase termodinâmicos. A Figura 2 apresenta as fases estáveis do sistema Cu-Sn previstas no diagrama de fases binário.

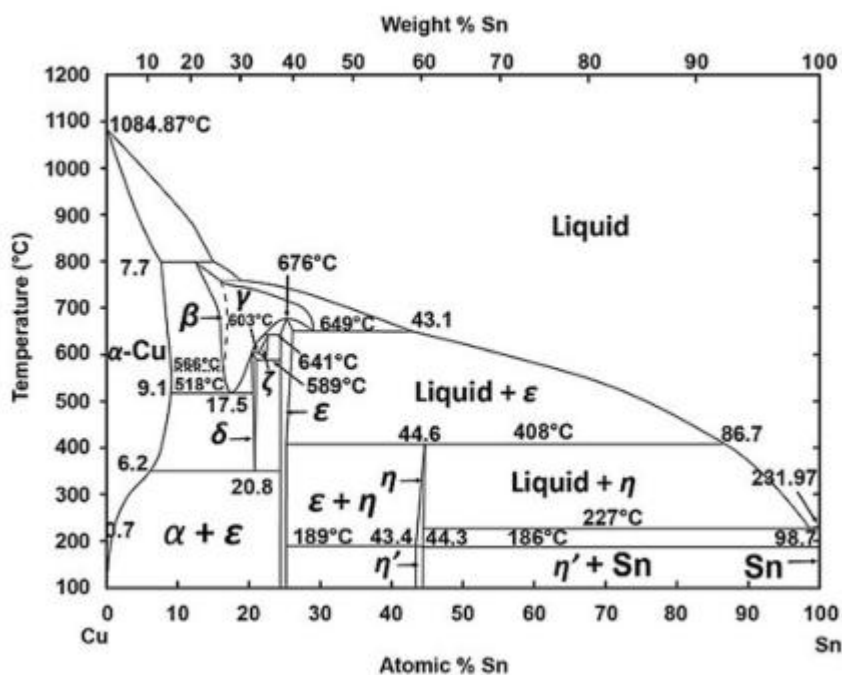


Figura 2- Diagrama de fase termodinâmico Cu-Sn. Fonte: (Kannoja e Dixit, 2021)

De acordo com o diagrama, à temperatura ambiente, as fases estáveis para composições em peso ricas em cobre de até cerca de 75%Cu-25%Sn incluem  $\alpha$ -Cu (cúbica) e  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn (ortorrômbica), para composições intermediárias, predominam as fases intermetálicas estáveis  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn, rica em cobre, e  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (monoclínica), rica em estanho, em composições com mais de 50% em peso de Sn, observa-se uma maior tendência para a formação e precipitação das fases  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e  $\beta$ -Sn (tetragonal). Como previsto no diagrama de fase, essas também são as fases estáveis tipicamente obtidas em filmes de Cu-Sn obtidos por eletrodeposição a partir de eletrólitos aquosos (Asnavandi, Ghorbani e Kahram, 2013; Silva, Senna e Lago, 2017; Kannoja e Dixit, 2021; Kumar et al., 2023) e a composição microestrutural está diretamente relacionada à composição química dos depósitos.

Na síntese por eletrodeposição, a diferença de potencial é a força eletromotriz do processo e o elemento de maior potencial de redução em relação ao substrato terá preferência na formação de filme (Walsh e Low, 2016). Para ligas de Cu-Sn, baixas densidades de corrente resultam na deposição preferencial de cobre (elemento de liga de maior potencial de redução,  $E^\circ = +0,34V$ ) com mínimas quantidades de estanho ( $E^\circ = -0,14V$ ), o aumento da densidade de corrente, leva, gradativamente, ao aumento da

composição química de estanho na solução sólida Cu-Sn. Entretanto, embora o aumento de corrente favoreça o aumento do teor de estanho na liga, tem sido reportado que o aumento da densidade de corrente reduz a eficiência de deposição das ligas de Cu-Sn (Afshar, Ghorbani e Mazaheri, 2004; Asnavandi, Ghorbani e Kahram, 2013; Lei *et al.*, 2014).

Além da densidade de corrente de deposição, a presença de aditivos pode exercer influência na composição da liga de Cu-Sn, aumentando ou diminuindo a concentração de Sn. A Tabela 1 apresenta trabalhos que identificam a influência da densidade de corrente e/ou presença de aditivos na composição de ligas de Cu-Sn obtidos por eletrodeposição:

Tabela 1 – Efeito da densidade de corrente e presença de aditivos na composição da liga de Cu-Sn.

| Aditivo e eletrólito                                    | Efeito no depósito de Cu-Sn  | Referência                          |
|---|--|-------------------------------------|
| Grafite em eletrólito alcalino complexado com cianetado | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento contínuo da concentração de estanho com o aumento da temperatura de 40 °C para 70 °C.</li> <li>• Aumento contínuo da concentração de estanho com o aumento da densidade de corrente.</li> <li>• Aumento da concentração de estanho com a adição de grafite.</li> <li>• Redução da eficiência de deposição com o aumento de corrente.</li> </ul> | (Afshar, Ghorbani e Mazaheri, 2004) |

|  |   |                                      |
|--|---|--------------------------------------|
| Laprol e quantidades micromolares de haletos ( $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ e $\text{I}^-$ ) em banho ácido de sulfatos | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento da concentração de estanho no revestimento pelo aumento da densidade de corrente;</li> <li>• Aumento da concentração de estanho no revestimento com a adição dos aditivos</li> </ul>   | (Mockus <i>et al.</i> , 2006)        |
| Grafite e SiC em banho ácido de cloretos   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento da porcentagem de estanho na liga sem aditivo com o aumento da densidade de corrente de ~25%<math>\text{m}</math> (10mA/cm<sup>2</sup>) para ~45%<math>\text{m}</math> (60mA/cm<sup>2</sup>)</li> <li>• Aumento da porcentagem de estanho com a adição individual e simultânea dos aditivos.</li> <li>• Redução do coeficiente de atrito e aumento da resistência ao desgaste com a adição simultânea dos aditivos.</li> </ul> | (Asnavandi, Ghorbani e Kahram, 2013) |
| EDTA em banho ácido de sulfatos  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento da %<math>\text{m}</math> de 27% Sn até 60% Sn</li> </ul>  | (Barbano <i>et al.</i> , 2014)       |
| Benzil álcool utilizando ácido metanosulfônico como eletrólito   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• O aumento do teor de estanho com a presença do aditivo foi constatado pela mudança no perfil microestrutural do filme, identificado por DRX, sem aditivo as fases presentes</li> </ul>   | (Bengoa <i>et al.</i> , 2017)        |



|  |   |                                     |
|--|---|-------------------------------------|
|  | <p>são <math>\alpha</math>-Cu + <math>\varepsilon</math>-Cu<sub>3</sub>Sn, com a presença de aditivo o perfil muda para <math>\varepsilon</math>-Cu<sub>3</sub>Sn + <math>\eta'</math>-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, com o aumento da concentração do aditivo, a fase <math>\beta</math>-Sn livre foi observada, sugerindo o deslocamento no diagrama de fases para regiões mais ricas em Sn.</p> |                                     |
| <p>Brometo de N-benzilpiridínio (surfactante) em eletrólito contendo ácido oxálico</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Intensifica a deposição catódica do Sn em relação a outros surfactantes estudados, aumentando a concentração de Sn de 14,7%<sub>m</sub> para 42%<sub>m</sub> Sn com a adição de 10<sup>-3</sup> mol/L do aditivo.</li> </ul>   | <p>(Kasach <i>et al.</i>, 2019)</p> |
| <p>Pirofosfato como complexante em eletrólito básico</p>                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento da concentração de estanho com o aumento da densidade de corrente.</li> </ul>  | <p>(Kumar <i>et al.</i>, 2023)</p>  |

### 2.3. MECANISMO DE REAÇÃO DE IMCs DE Cu-Sn

No campo de microconectores, o mecanismo de reação em estado sólido (RES) e estudos detalhados da precipitação dos compostos intermetálicos (IMCs- do inglês “*Intermetallic Compounds*”) de Cu-Sn tem sido extensivamente estudados a partir da análise de microscopias da seção transversal da interface entre a reação direta de Cu e Sn. Para essa área esse estudo de fundamental importância, já que, a formação de defeitos

impacta diretamente a funcionalidade dos conectores. (Ross, Vuorinen e Kröckel, 2015; Yina e Borgesen, 2011; Yu *et al.*, 2014).

Embora a evolução microestrutural e morfológica em seção transversal dos IMCs formados por reações no estado sólido (RES) nas diferentes interfaces de Cu e Sn seja amplamente explorada no campo da microeletrônica, existem poucos trabalhos na literatura em relação à análise detalhada do perfil composicional, morfológico e microestrutural dessas evoluções reacionais em IMCs provenientes de ligas de Cu-Sn obtidas por eletrodeposição.

O estudo das reações em estado sólido complementa a eletrodeposição ao fornecer uma base para compreensão de etapas reacionais e identificar as condições necessárias para formação de fases intermetálicas ou estruturas desejadas em ligas complexas, bem como a ação de aditivos na composição, microestrutura e propriedades dessas ligas, e possivelmente como esses aditivos podem agir em reações tardias.

Laurila *et al.*, 2005 e um trabalho recente de Kannoja e Dixit (2021) discorrem sobre parâmetros termodinâmicos e cinéticos na evolução metalúrgica das reações interfaciais que ocorrem durante o recozimento de Cu e Sn eletrodepositados e reações de Cu eletrodepositado e Sn fundido.

Em ambos os sistemas, uma maior difusividade e penetração do cobre na superfície do estanho ocorre, levando à formação da fase inicial rica em Sn  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Tang *et al.* (2010) relatam a formação rápida do  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  em RES mesmo à temperatura ambiente. Com o efeito do envelhecimento e/ou aumento da temperatura, o aumento da difusão do cobre leva ao consumo e decomposição do  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e transformação para a fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  na interface com o cobre. A Figura 3 ilustra a formação de intermetálicos sobre a interface das superfícies de Cu e Sn obtidas por eletrodeposição recozidos à 423 K por 5h.

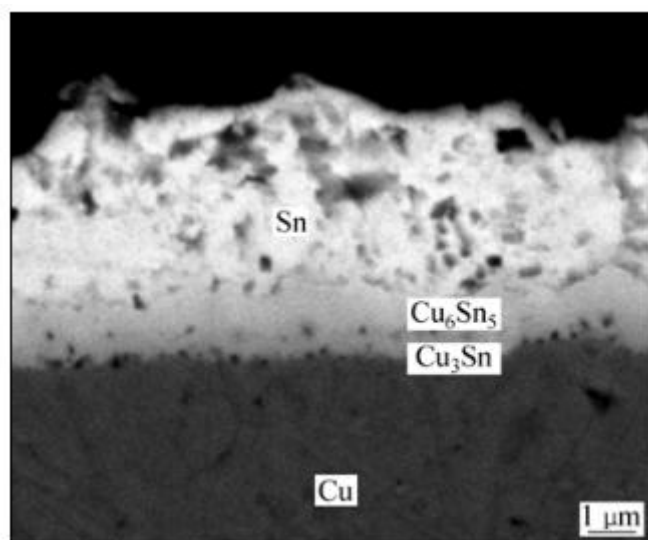


Figura 3 - Interface das superfícies de Cu e Sn obtidas por eletrodeposição, recozidos à 423 K por 5h. Fonte: (TANG et al., 2010)

À medida que o  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  é consumido, o aumento da difusão de cobre e crescimento da fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  frequentemente leva ao aumento de defeitos e formação de microvazios no interior da fase rica em cobre  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . A literatura denomina a formação e crescimento desses microvazios devido à elevada difusão do cobre como “efeito Kirkendal”, que é causado pela diferença no balanço do fluxo de íons de Cu e Sn (Ross, Vuorinen e Kröckel, 2015; Yina e Borgesen, 2011; Yu *et al.*, 2014).

Estudos nesse sentido tem mostrado que a presença de aditivos ou impurezas orgânicas, como enxofre (S), cloro (Cl), carbono (C) e oxigênio (O), durante a eletrodeposição de cobre, é uma das principais razões para a formação e o crescimento de vazios durante a evolução reacional (Kannojia e Dixit, 2021; Ross, Vuorinen e Kröckel, 2015; Yin *et al.*, 2012; Yina e Borgesen, 2011; Yu *et al.*, 2014) e a redução na taxa de difusão do Cu resulta na menor formação de defeitos (Ross, Vuorinen e Kröckel, 2015).

Sobre a presença de aditivos no mecanismo de RES, Laurila *et al.*, 2005 concluem que a presença de elementos adicionais – sejam aditivos ou impurezas – pode ter três efeitos principais nas reações interfaciais: (i) os elementos adicionais podem aumentar ou diminuir a taxa de nucleação/crescimento; (ii) eles podem alterar as propriedades físicas das fases  $\epsilon$ -  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ou  $\eta$ -  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  formadas; e, por fim, (iii) podem promover camadas

reacionais adicionais na interface, chegando até a deslocar as fases binárias que normalmente apareceriam, formando outros produtos de reação.

A Figura 4 mostra a representação esquemática da evolução das fases dos IMCs de Cu-Sn com a formação de microvazios devido ao efeito Kirkendall e os mecanismos de reação e produtos formados nas interfaces das camadas de IMC.

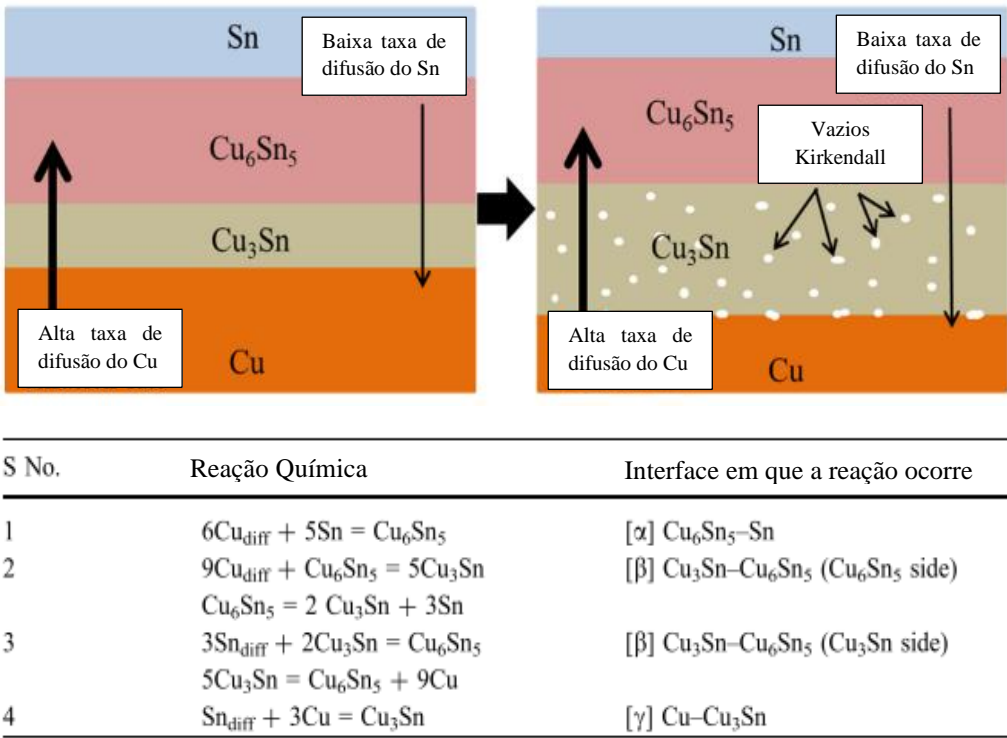


Figura 4 - Representação esquemática da evolução das fases dos IMCs de Cu-Sn com a formação de microvazios devido ao efeito Kirkendall. Fonte:(Modificado de Kannoja e Dixit, 2021)

### 2.3.1. Mecanismo de Reação por Eletrodeposição

Na síntese por eletrodeposição, a formação de ligas Cu-Sn ocorre por meio de um mecanismo complexo de co-deposição, detalhes desse mecanismo tem sido estudados por voltametria cíclica, onde a nucleação das fases está diretamente relacionada às posições dos potenciais de deposição e as intensidades de corrente catódica e dependem da composição do eletrólito, relação de concentração  $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$  no eletrólito, presença de aditivos e velocidade de varredura do potencial e rotação do eletrodo (no caso de estudo

em disco rotatório) (Bengoa *et al.*, 2017; Fabbri *et al.*, 2020; Heidari *et al.*, 2015; Jung, Lee e Choi, 2017).

A Figura 5 (a-b) ilustra voltamogramas que apresentam o típico mecanismo de deposição dos metais individuais (linhas tracejadas) e de co-deposição dos metais Cu e Sn em banho de sulfato ácido (linha sólida) depositados em substrato de platina em uma investigação realizada por Carlos *et al.*(2000).

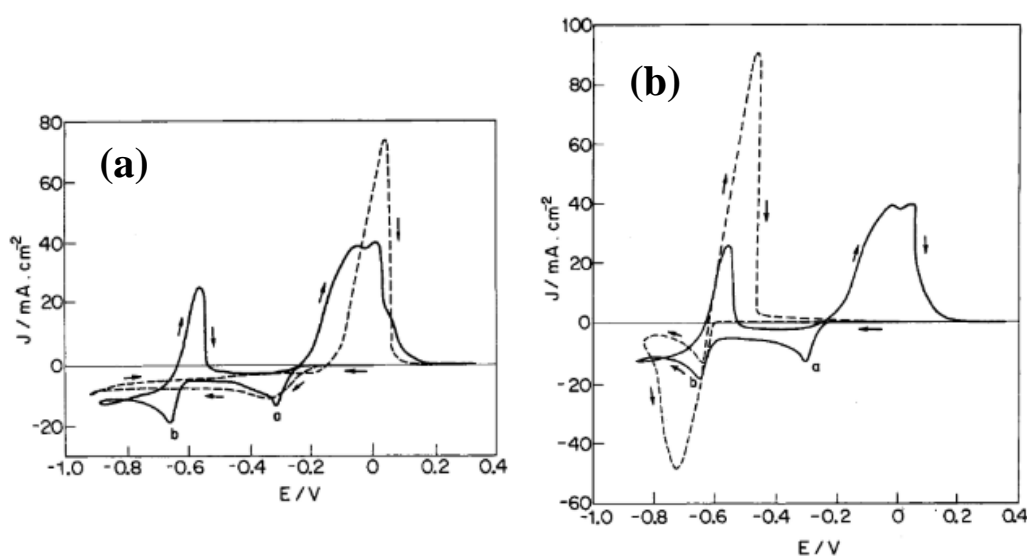


Figura 5 - Curvas voltamétricas para substratos de Pt em  $0,12 \text{ M}$  de  $\text{CuSO}_4$ ,  $0,10 \text{ M}$  de  $\text{SnCl}_2$  e  $1,0 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (linha contínua em (a) e (b)), em(a)  $0,10 \text{ M}$  de  $\text{SnCl}_2$  e  $1,0 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (linha tracejada), e em (b)  $0,12 \text{ M}$  de  $\text{CuSO}_4$  e  $1,0 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (linha tracejada), a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Fonte: (Carlos *et al.*, 2000)

Como observado na Figura 5, a co-deposição dos metais ocorre em duas regiões distintas de potencial, a distância de potenciais de redução entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$  é um fator crítico para controle composicional, microestrutural e das propriedades resultantes desse controle e, praticamente, impossibilita a precipitação homogênea de IMCs. Como já mencionado no item 2.2.2, e evidente no voltamograma da Figura 5, o cobre tem um potencial de redução mais positivo que o estanho, o que favorece a deposição preferencial do cobre em relação ao estanho, portanto deposições realizadas em potenciais menos negativos favorecem ligas com menor teor de estanho, enquanto potenciais mais catódicos promovem depósitos ricos em Sn (Bengoa *et al.*, 2017; Jung, Lee e Choi, 2017).

A cinética de reação na deposição de ligas de Cu-Sn por eletrodeposição é fortemente influenciada pela diferença nos potenciais de redução do cobre ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) e do

estanho ( $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$ ). Para contornar esse problema, o uso de aditivos tem sido empregado para controle da diferença de potencial de deposição, promovendo revestimentos mais homogêneos e com propriedades personalizadas (Barbano *et al.*, 2014; Carlos *et al.*, 2000; Heidari *et al.*, 2015)

De um modo geral, a ação dos aditivos tem mostrado ação semelhante ao exemplo do trabalho de Bengoa *et al.* (2017). Nesse trabalho, a ação do benzil álcool como aditivo no mecanismo de deposição é investigada na eletrodeposição de ligas Cu-Sn a partir de um eletrólito baseado em ácido metanossulfônico, a interação do aditivo diminuiu a distância entre os potenciais de deposição dos metais e a evolução de hidrogênio, resultando no aumento da fração de estanho na liga, refino da morfologia dos depósitos, redução da formação de dendritos e da rugosidade superficial.

Além do controle do potencial de deposição dos metais, o uso de aditivos tem apresentado benefícios na redução da evolução de hidrogênio, uma reação concorrente comum na síntese por eletrodeposição, que passa a ter taxa de evolução significativa em potenciais mais negativos que -0,6V, reduzindo a eficiência de deposição e causando danos ao filme depositado (Wen e Szpunar, 2005).

Entre as desvantagens relacionadas à evolução de hidrogênio estão: 1) Redução da eficiência de deposição devido à reações competitivas de redução do metal e redução do hidrogênio; 2) redução da aderência devido à evolução do gás hidrogênio na superfície do eletrodo, podendo formar pequenos bolsões de gás na interface filme-substrato, levando à pontos de aderência diferencial, facilitando o “descolamento” do filme; 3) fragilização por hidrogênio devido à penetração e difusão do hidrogênio atômico na rede cristalina.

Dessa maneira, as evidências científicas apontam que o mecanismo de reação envolvido na formação dos intermetálicos de Cu-Sn por eletrodeposição exerce influência direta sobre as características estruturais, morfológicas e as propriedades funcionais dos depósitos. A compreensão da atuação de aditivos e do controle dos parâmetros reacionais possibilita a otimização dessas propriedades, permitindo a obtenção de revestimentos com desempenho melhorado para aplicações específicas.

## 2.4. PROPRIEDADES DAS LIGAS DE CU-SN

A Tabela 2 apresenta as principais propriedades das fases Cu, Sn, e seus compostos intermetálicos à temperatura ambiente.

Tabela 2 - Propriedades das fases Cu, Sn, e seus compostos intermetálicos à temperatura ambiente Fonte:(Modificado de Kannoja e Dixit, 2021)

| Propriedade                           | Cu          | Cu <sub>3</sub> Sn | Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> | Sn          |
|---------------------------------------|-------------|--------------------|---------------------------------|-------------|
| Massa Molar (g)                       | 63.55       | 309.36             | 974.85                          | 118.71      |
| Volume Molar (cm <sup>3</sup> /mol)   | 7.11        | 34.76              | 117.80                          | 16.29       |
| Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> ) | 8.9         | 8.93               | 8.28                            | 7.3         |
| Dureza (GPa)                          | 117         | 134                | 112                             | 41          |
| Módulo de Young (GPa)                 | 1.55 ± 0.04 | 5.99 ± 0.39        | 6.61 ± 0.25                     | 0.29 ± 0.07 |
| Ponto de Fusão (°C)                   | 1083        | > 676              | 415                             | 232         |
| CTE (ppm/°C)                          | 17.1        | 19.0               | 16.3                            | 23          |
| Condutiv. Térmica (W/m.K)             | 398         | 70.4               | 34.1                            | 67          |
| Resistiv. Elétrica (uΩ.cm)            | 1.7         | 8.93               | 17.5                            | 11.5        |

Para ligas Cu-Sn, diversos estudos relatam que o aumento do teor de Sn na composição da liga tende a aumentar a microdureza e a resistência mecânica por diferentes mecanismos (Ebrahimi *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2013; Robbiola, Baroux e Keddad, 1994).

Além da composição química, a microestrutura e morfologia da liga desempenham um papel fundamental nas propriedades mecânicas dureza, ductilidade. Liu *et al.* (2013) conseguiram obter um aprimoramento simultâneo da resistência mecânica, ductilidade, condutividade elétrica e resistência à corrosão de ligas Cu-Sn através do refinamento de grãos, com a obtenção de uma estrutura bifásica, composta por grãos em formato colunar cobertos por pequenos grãos. Segundo os autores, os numerosos contornos de grão compactos e os pequenos grãos isolados ao redor das colunas atuam bloqueando o movimento de discordâncias e impedindo a propagação de contornos de grão, melhorando assim a resistência mecânica e a resistência à corrosão. Além disso, os grãos colunares permitem grande deformação sob alongamento contínuo, contribuindo para a alta ductilidade e baixa resistividade elétrica. Após o tratamento, a liga modificada apresentou uma resistência à tração de 255 MPa e um alongamento até a falha de 49%, em comparação com 220 MPa e 35% para a liga não tratada (Liu *et al.*, 2013).

Na síntese por eletrodeposição, a incorporação de partículas e nanopartículas cerâmicas tem sido investigada com resultados promissores no aumento da dureza, aumento da resistência ao desgaste e redução do coeficiente de fricção e conferência de propriedades autolubrificantes aos revestimentos de Cu-Sn (Afshar, Ghorbani e Mazaheri, 2004; Asnavandi, Ghorbani e Kahram, 2013; Wang *et al.*, 2017; Ying *et al.*, 2019).

Asnavandi, Ghorbani e Kahram, (2013) avaliaram incorporação de partículas de grafite e SiC (carbeto de silício) nas propriedades mecânicas dos revestimentos de Cu-Sn obtidos por eletrodeposição. A adição de 1 g/L de SiC ao compósito Cu-Sn resultou em um aumento significativo da dureza, passando de 231 HV (bronze puro) para 316 HV e redução do coeficiente de atrito de 0.73 para 0.53. Os autores atribuem o aumento da dureza ao efeito de endurecimento por dispersão, no qual as partículas de SiC restringem o movimento de discordâncias na matriz metálica, tornando o material mais resistente à deformação plástica e melhorando sua resistência ao desgaste. Devido à natureza macia do material, a incorporação de grafite teve um efeito oposto na dureza, reduzindo de 231 HV para 172 HV e reduzindo o coeficiente de atrito de 0,73 para 0,25. Quando ambas as partículas foram incorporadas simultaneamente, uma ação sinérgica foi observada a adição de 10g/L de grafite e 5g/L de SiC resultou em valores de 212 HV de dureza e 0,34 de coeficiente de atrito, indicando um equilíbrio entre dureza e lubrificação. A incorporação homogênea das partículas no depósito foi favorecida por densidades de corrente moderadas (10 mA/cm<sup>2</sup>), o aumento da densidade de corrente resultou em uma distribuição desigual, reduzindo a eficiência de deposição. Efeitos sinérgicos similares foram encontrados por Wang *et al.* (2017), com a incorporação de grafite com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aos revestimentos de Cu-Sn.

A incorporação de nanopartículas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> tem sido explorada em ligas de Cu-Sn (Gao *et al.*, 2018; Kasach *et al.*, 2021; Kharitonov *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020; Ying *et al.*, 2019). Gao *et al.* (2018) observaram que pequenas quantidades de TiO<sub>2</sub> até uma concentração de 1 g/L incorporados revestimentos de Cu-Sn-Zn (eletrodepositados em eletrólito de fosfato sob agitação de 300 rpm), aumentaram a microdureza do revestimento em até 16% de 330 HV para 385 HV. No entanto, concentrações superiores levaram à redução da microdureza devido à aglomeração das partículas no depósito e à formação de vazios entre elas.



Em banho ácido de sulfato agitada à 100 rpm, Kasach *et al.* (2021) reportaram a concentração ótima de 5g/L de nanopartículas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> aumentou a dureza dos depósitos de Cu-Sn de 330 HV para 383 HV. Em ambos os trabalhos, os autores atribuem o aumento da dureza ao mecanismo de endurecimento por dispersão, foi possível observar que diferentes condições de deposição resultaram em diferentes concentrações ótimas do aditivo e que o aumento da concentração de aditivo à aglomeração, reduzindo a dureza e promovendo falhas no revestimento.

O efeito sinérgico na resistência ao desgaste foi reportado para adição simultânea de nanopartículas de politetrafluoretileno (PTFE) (Ying *et al.*, 2019). e uma solução coloidal contendo nanopartículas TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> Sol). A concentração ótima 40g/L TiO<sub>2</sub> Sol e 15 g/L PTFE resultou no aumento da dureza do depósito de 415 HV para 465 HV e uma redução do coeficiente de atrito para 0.1. Os autores reportam que a adição do TiO<sub>2</sub> Sol melhorou a compactação dos depósitos, enquanto o PTFE reduziu a rugosidade e preveniu microfissuras, resultando em um revestimento mais homogêneo e resistente ao desgaste.

## **2.5. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE CU-SN**

### **2.5.1. Influência da composição da liga**

No contexto de proteção contra corrosão, além de apresentar um potencial mais nobre em relação ao aço comum (Muller, Laïk e Guillot, 2013), as ligas de Cu-Sn apresentam como mecanismo adicional de proteção contra a corrosão a formação de camadas passivas compostas por óxidos de estanho e cobre, chamada pátina.

Estudos mostraram que a resistência à corrosão das ligas de Cu-Sn depende fortemente da composição, onde composições com maior teor de Sn mostraram maior resistência à corrosão em ambientes urbanos (Chang *et al.*, 2019; Robbiola, Fiaud e Harch, 1993), ambientes ricos em cloreto (Berretti *et al.*, 2020) e sulfato (Muller, Laïk e Guillot, 2013).

Sürme *et al.* (2009) estudaram o comportamento de corrosão de revestimentos de Cu-Sn eletrodepositadas em aço carbono com composições variaram entre 0% e 100%

de Sn, em ambiente agressivo solução de ácido sulfúrico 0,1 M. Os resultados de polarização potenciodinâmica e EIS desse estudo mostraram que a resistência à corrosão das ligas depende fortemente da composição de estanho no revestimento. As ligas com maior teor de estanho exibiram maior resistência à transferência de carga e menor densidade de corrente de corrosão em relação ao cobre puro, do estanho puro e do aço carbono sem revestimento (Lavoine *et al.*, 2012).

Outros trabalhos também reportam maior resistência à corrosão para composições ricas em  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e  $\beta$ -Sn (Bengoa *et al.*, 2017). Tem sido evidenciado que o maior teor de Sn leva à formação de uma pátina mais estável e protetora, proporcionando uma barreira mais compacta e eficaz contra íons corrosivos (Robbiola, Fiaud e Harch, 1993; Chang *et al.*, 2019; Muller, Laïk e Guillot, 2013;)

Em relação à composição, como já discutido, o teor de estanho na liga é favorecido pela redução do potencial e aumento da corrente de deposição (tópicos 2.2.2 e 2.2.4), entretanto, na síntese de revestimentos por eletrodeposição a literatura reporta que o efeito do aumento da corrente de deposição pode reduzir a eficiência de deposição (Barbosa *et al.*, 2022), levar à formação de revestimentos porosos e de elevada rugosidade e favorecer a orientação cristalográfica dos grãos para planos de maior energia, comprometendo a resistência à corrosão do filme (Eckold *et al.*, 2015; Eckold, Niewa e Hügel, 2014; Gupta e Srivastava, 2022).

### **2.5.2. Influência da textura do depósito**

Embora seja amplamente reconhecido que ligas de Cu-Sn com maior teor de fases ricas em estanho resultam em depósitos com maior resistência à corrosão, há uma carência de informações na literatura sobre a correlação entre as características cristalográficas das fases  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn e  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e a resistência à corrosão. Portanto, considerando a escassez de informações específicas, é razoável supor que, em uma mistura multifásica, a resistência à corrosão também seja proporcional à textura de crescimento voltada para fases mais ricas em estanho e planos de baixa energia superficial da fase  $\beta$ -Sn.

Em um estudo de Eckold *et al.*, 2014,  $\beta$ -Sn foi eletrodepositado sobre substrato de Cu usando ácido metanosulfônico (MSA) como eletrólito, variando a densidade de corrente de 5 A/dm<sup>2</sup> à 35 A/dm<sup>2</sup>, a investigação por DRX mostrou que o crescimento de

diferentes planos preferenciais e a espessura do revestimento dependem da densidade de corrente aplicada durante o processo de deposição. Como consequência nas propriedades dos depósitos, eles observaram que, a 15 A/dm<sup>2</sup>, os grãos orientados nas texturas (321) e (220) conferiram alta resistência à corrosão, enquanto aqueles depositados a 5 A/dm<sup>2</sup> apresentaram orientação preferencial ao longo de (112) e (101), o que favoreceu o processo de corrosão. Os autores analisaram a resistência à corrosão por meio de imagens de MEV, comparando as áreas corroídas calculadas de revestimentos antes e depois de serem expostos em uma câmara de vidro preenchida com solução saturada de brometo de potássio, por 200 h a 80 °C e 80% de umidade relativa.

Em uma investigação subsequente, (Eckold et al., 2015) reforçaram os dados de corrosão obtidos anteriormente ao identificar diferenças na energia de superfície dos planos cristalinos da estrutura de  $\beta$ -Sn. Por meio de simulação computacional, calcularam a energia de superfície desses planos e verificaram que o menor valor correspondia primeiramente a (211) e, em segundo lugar, a (200). Dessa forma, um aumento da textura ao longo dos planos (211) e (200) promove menor propensão à corrosão. Em contrapartida, a orientação preferencial em (101) e (112) resulta em maior propensão à corrosão devido à elevada energia de superfície associada a esses planos.

Em um trabalho mais recente, (Gupta & Srivastava, 2022) estudaram a resistência à corrosão de  $\beta$ -Sn eletrodepositada em aço carbono sob diferentes densidades de corrente (5 mA/cm<sup>2</sup>, 20 mA/cm<sup>2</sup>, 40 mA/cm<sup>2</sup>, 60 mA/cm<sup>2</sup> e 80 mA/cm<sup>2</sup>) em uma solução de NaCl a 3,5% em peso, após 120 h de ensaio. A análise foi feita avaliando a densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) a partir de curvas de resistência à polarização e a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) obtida por EIS. Constatou-se que, à medida que a densidade de corrente excede 20 mA/cm<sup>2</sup>, a textura de crescimento cristalográfico tende para o plano correspondente (101) na estrutura tetragonal de  $\beta$ -Sn. A melhor resistência à corrosão foi observada em 20 mA/cm<sup>2</sup>, com densidade de corrente de corrosão de 0,6  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> e  $R_{ct}$  de 10,6 k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>, em comparação a 1,89  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> e 2,0 k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> dos revestimentos depositados a 80 mA/cm<sup>2</sup>. Os autores concluíram que densidades de corrente superiores a 20 mA/cm<sup>2</sup> promovem alta taxa de nucleação e menor oportunidade para difusão superficial e rearranjo dos átomos adsorvidos (adatoms), incentivando o crescimento de planos (101) com alta energia livre de superfície, o que reduz a resistência à corrosão do revestimento de  $\beta$ -Sn.

### 2.5.3. Influência da presença de aditivos

#### *Aditivos solúveis*

A ação dos aditivos orgânicos solúveis como o benzil álcool (Bengoa *et al.*, 2017), o poliéter solúvel laprol (Mockus *et al.*, 2006) e os complexantes citrato de sódio (Zhou *et al.*, 2022) e tartrato de sódio (Silva, Senna e Lago, 2017) atuam na cinética de deposição, modificando as propriedades da interface eletrodo-eletrólito. A solubilidade dos aditivos permite que eles interajam com a superfície do eletrodo, influenciando a adsorção de íons metálicos, ajudando a controlar a composição e morfologia do depósito melhorando a resistência à corrosão.

A adição de surfactantes ao banho eletroquímico tem demonstra resultados intrigantes. O trabalho de Kasach *et al.* (2019) investiga a ação dos surfactantes catiônicos derivados de aminas: cloreto de trimetiloctilamônio, brometo de N-octilpiridínio e brometo de N-benzilpiridínio na eletrodeposição de ligas Cu-Sn a partir de um eletrólito baseado em ácido oxálico. O estudo demonstrou que o cloreto de trimetiloctilamônio e o brometo de N-octilpiridínio reduzem a taxa de deposição de Sn, resultando em revestimentos brilhantes e homogêneos com teores de Sn entre 24,4% e 35,8% em peso, enquanto o brometo de N-benzilpiridínio intensifica a deposição catódica de Sn, levando à formação de depósitos mais opacos e ricos em Sn (até 42,5% m). Apesar de conter menores teores de Sn, os resultados de EIS demonstraram que depósitos com a adição do cloreto de trimetiloctilamônio e o brometo de N-octilpiridínio apresentaram maior resistência à corrosão, os autores atribuem o resultado à formação de camadas mais densas e uniformes e menos porosas com menor segregação de fases em relação aos depósitos com N-benzilpiridínio, que obtiveram crescimento cristalino irregular e menos protetor. Embora tenha sido bem estabelecido na literatura que o teor de estanho aumenta a resistência à corrosão, a contribuição da qualidade da morfologia pode prevalecer em relação à composição, como é o caso desse estudo.

#### *Aditivos insolúveis*

No estudo da ação de aditivos insolúveis aos banhos eletrolíticos de Cu-Sn, a melhora das propriedades mecânicas de dureza e resistência ao desgaste tem sido associadas ao aumento da resistência à corrosão.

O efeito da adição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Kasach *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020) e da adição combinada de nanopartículas de PTFE e TiO<sub>2</sub> (Ying *et al.*, 2019) na resistência à corrosão em NaCl tem mostrado comportamentos semelhantes nos trabalhos analisados. A incorporação dessas nanopartículas refina os grãos do revestimento, tornando o filme mais denso e mais compacto até uma concentração ótima melhorando as propriedades mecânicas do depósito e, por consequência, apresentando um discreto aumento na resistência à corrosão. O aumento da incorporação acima dessa concentração provoca a aglomeração das nanopartículas, levando à redução da homogeneidade do filme pela segregação dos aglomerados e aumento da porosidade e reduzindo consideravelmente a estabilidade química e resistência à corrosão dos revestimentos.

Na investigação de Ying *et al.* (2019) a composição de 40g/L TiO<sub>2</sub> e 15 g/L PTFE apresentou melhor resultado nas propriedades mecânicas (*descrito no tópico 3.2*) e aumento na resistência à corrosão, apresentando valores de potencial de corrosão -0.256 V vs SCE e uma I<sub>corr</sub> de  $1.443 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> em comparação a composição sem aditivo, que apresentou valores de -0,261 V vs SCE de potencial e I<sub>corr</sub> de  $1.856 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> na investigação da resistência à corrosão por polarização potenciodinâmica em 3.5% NaCl.

Gupta e Srivastava (2019) estudaram o efeito na resistência à corrosão da adição de partículas de óxido (OG) de grafeno na deposição de revestimentos de Cu-Sn em eletrólito de ácido metanossulfônico, as fases resultantes  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> e  $\beta$ -Sn foram identificadas por DRX. A adição de pequenas quantidades do aditivo (0,375 g/L) promoveu o refino de grãos e a orientação da textura da fase  $\beta$ -Sn para planos mais compactos e menos energéticos. A resistência à corrosão foi investigada por EIS e polarização linear, a adição de 0,375 g /L de OG aumentou o R<sub>p</sub> para 13.309  $\Omega$ .cm<sup>2</sup> e reduziu o I<sub>corr</sub> para 2,75  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> em comparação aos valores de R<sub>p</sub> 3.390  $\Omega$ .cm<sup>2</sup> e I<sub>corr</sub> 9,30  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>.

## **2.6. ELETRODEPOSIÇÃO E SUSTENTABILIDADE**

A eletrodeposição tem evoluído significativamente, impulsionada pelo controle da formulação dos banhos, parâmetros do processo e uso estratégico de aditivos para modificar a morfologia, o tamanho de grão e a composição dos revestimentos. Essas inovações melhoram as propriedades mecânicas e físico-químicas, aumentando a

resistência à corrosão e prolongando a vida útil dos materiais, o que reduz custos de manutenção e minimiza o impacto ambiental. Nesse contexto, aos nanocristais de celulose surgem como uma alternativa de aditivo sustentável e promissor, oferecendo uma alternativa inovadora e ecológica de aditivo na síntese por eletrodeposição, aumentando o caráter sustentável do processo.

### 2.6.1. Nanocristais de celulose (NC)

A celulose é considerada o biopolímero mais abundante no mundo, apresenta estrutura cristalina e linear representada pela fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , com unidades repetitivas constituídas por dímeros de glicose, conhecidos como celobiose, conectados por ligações  $\beta$ -1,4-D-glicosídicas. A celulose é a principal substância estrutural das paredes celulares de plantas, está presente também na constituição de algas, fungos e bactérias, e sua abundância e propriedades fazem dela uma excelente fonte para a obtenção de materiais com diversas aplicações (Lavoine *et al.*, 2012). A Figura 6. Apresenta a cadeia hierárquica da celulose, desde as fontes de obtenção até a sua estrutura molecular básica.

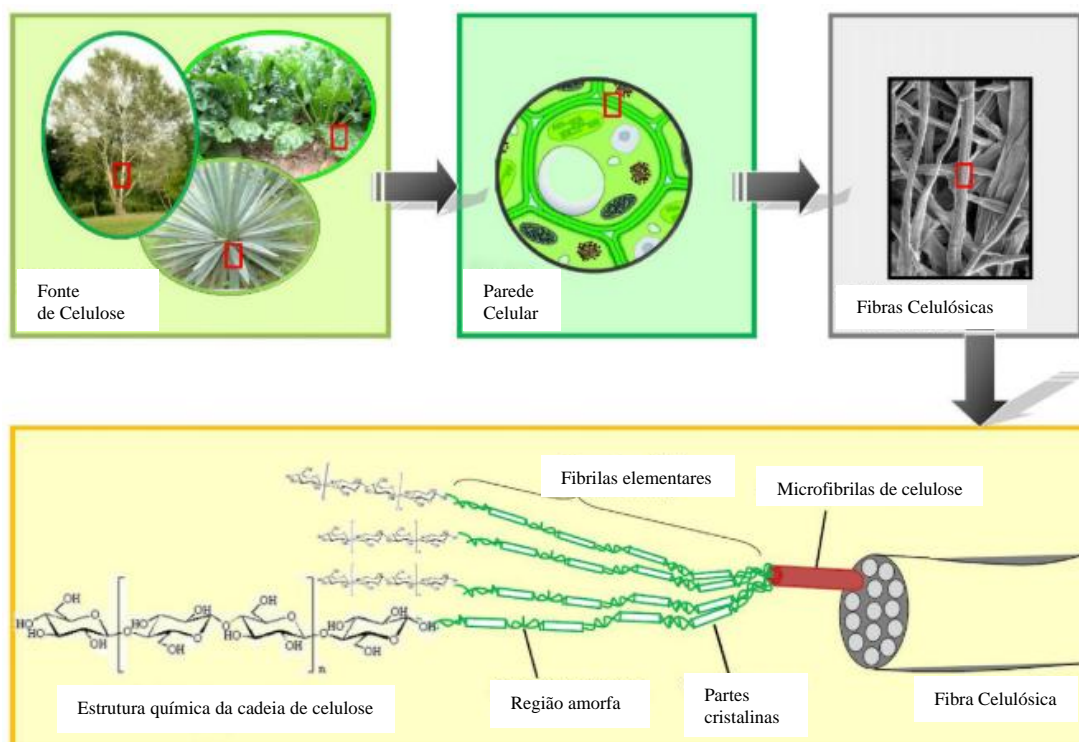


Figura 6 - Imagem mostrando a cadeia hierárquica a partir das fontes de celulose até a estrutura molecular da celulose. Fonte: Modificado de Lavoine *et al.*(2012)

Devido à crescente demanda por materiais mais sustentáveis e de alto desempenho, a modificação da celulose e desenvolvimento de nanocristais de celulose (NC), que apresenta propriedades excepcionais de estabilidade química, leveza e resistência mecânica em suas aplicações e potenciais aplicações, que vão desde reforço em materiais compósitos, filmes, membranas e embalagens sustentáveis até sistemas biomédicos, aliadas à baixo custo de obtenção e alta disponibilidade na natureza. (Ansell e Mwaikambo, 2009; Cidreira *et al.*, 2021; Trache *et al.*, 2020)

A obtenção dos nanocristais de celulose consiste na remoção dos compostos amorfos da estrutura e quebra das ligações nas regiões menos organizadas da celulose que apresentam dimensões de larguras entre 4 e 70 nm e comprimentos variando de 100 a 600 nm, onde essas dimensões dependem da fonte da celulose e do método de extração utilizado (Trache *et al.*, 2020).

De acordo com Cidreira *et al.* (2021), os métodos de extração de nanocristais a partir dos materiais celulósicos mais comuns consistem em:

**A. Hidrólise ácida** – Íons  $H^+$  atuam sobre as regiões amorfas da celulose, fragmentando-as e liberando NC juntamente com açúcares degradados.

**B. Processos oxidativos** – Agentes oxidantes transformam os grupos hidroxila presentes na superfície da celulose em grupos carboxila ( $COO^-$ ), gerando cargas negativas que induzem forças repulsivas, levando à separação das cadeias amorfas.

**C. Hidrólise aquosa sub e supercrítica** – Sob condições aumento da pressão e temperatura, há um aumento na concentração de íons hidrônio, promovendo a quebra das regiões amorfas da estrutura celulósica.

**D. Hidrólise enzimática** – Enzimas chamadas celulasas atuam especificamente sobre as porções amorfas da celulose, rompendo-as e liberando nanocristais.

**E. Processos mecânicos** – Forças de cisalhamento aplicadas rompem as cadeias amorfas da celulose, resultando na separação dos NC.

A Figura 7 ilustra a ação da quebra das ligações nas regiões amorfas da celulose nos diferentes métodos de obtenção dos nanocristais.

Em comparação com os métodos de obtenção, A hidrólise ácida apresenta vantagens significativas na extração dos nanocristais de devido à sua eficiência e seletividade na remoção das regiões amorfas da celulose e obtenção de partículas com

**A Hidrólise ácida**

**B Métodos oxidativos**

**C Hidrólise aquosa sub e supercrítica**

**D Hidrólise enzimática**

**E Processo mecânico**

Legend:

- Endoglucanases (green arrow)
- Exoglucanases (orange circle)
- $\beta$ -glucosidases (purple star)
- Glucose (hexagon)

32



### **2.6.2. Algodão como fonte de nanocristais**

Do ponto de vista econômico, o algodão é um produto estratégico na agroindústria brasileira. De acordo com dados da Agência Brasil (2025) em 2024, o Brasil consolidou sua posição como o maior exportador mundial de algodão, superando os Estados Unidos, com exportações estimadas em 2,6 milhões de toneladas. A produção nacional alcançou cerca de 3,7 milhões de toneladas de algodão em pluma, com cultivo em 1,9 milhão de hectares e uma produtividade média de 1,8 tonelada por hectare. Para a safra 2024/2025, a Associação Brasileira dos Produtores de Algodão (ABRAPA) projeta um aumento na produção, alcançando 3,9 milhões de toneladas. Fatos que destacam a liderança global do Brasil no mercado de algodão.

Do ponto de vista técnico, Ansell e Mwaikambo (2009) destacam o algodão como fonte celulósica em relação às outras fontes, por apresentar em sua composição uma alta pureza, com teor de celulose entre 82 e 96%, propriedades mecânicas superiores como resistência à tração de 300–700 MPa e um módulo de Young de 6–10 GPa.

Essa combinação de propriedades torna os nanocristais de algodão ideais para aplicações compósitos de alta performance e materiais sustentáveis. Devido à sua alta pureza, processo de extração de nanocristais de algodão é mais eficiente, exigindo menos etapas e, conseqüentemente menor consumo de energia e menor consumo de reagentes para seu processo de extração, reduzindo o impacto ambiental e promovendo sustentabilidade, alinhando-se às demandas por materiais ecoeficientes.

### **2.6.3. Aplicação da nanocelulose como aditivo na eletrodeposição**

A Tabela 3 apresenta resultados na resistência à corrosão e eficiência de deposição de estudos pioneiros na aplicação de nanocristais de celulose como aditivo em ligas de zinco obtidas por eletrodeposição.

Tabela 3 - Resultados na resistência à corrosão e eficiência de deposição de sobre a incorporação de nanocelulose como aditivo em ligas de zinco obtidas por eletrodeposição

| NC/matriz metálica | Concentração (%v/v) de referência e de maior efeito na resistência à corrosão – valores de $R_p$ por EIS em NaCl 0,5M; Eficiência de deposição (E) | Referência                             |
|--------------------|--|--|
| Algodão/Zn         | 0% - $R_p=60,04 \Omega.cm^2$ ; E=85%<br>10% - $R_p=358,96 \Omega.cm^2$ ; E=94%   | (Lopes <i>et al.</i> , 2022)           |
| Soja /Zn           | 0% - $R_p=219,6 \Omega.cm^2$ ; E = -<br>10% - $R_p=623,7 \Omega.cm^2$ ;E= -  | (Silva Lopes, Da <i>et al.</i> , 2022) |
| Sisal/Zn-Ni        | 0% - $R_p=1000 \Omega.cm^2$ ; E=85%<br>2% - $R_p=3500 \Omega.cm^2$ ; E=93%   | (Borges et al., 2023)                  |
| Eucalipto/Zn       | 0% - $R_p=55 \Omega.cm^2$ ; E=87%<br>7% - $R_p=297 \Omega.cm^2$ ; E=95%  | (Cabral <i>et al.</i> , 2024)          |

O aumento na resistência à corrosão desses revestimentos tem ocorrido principalmente pela densificação do revestimento e redução superficiais como rugosidade de defeitos como porosidade interna do coating, observados na análise superficial e da seção transversal dos depósitos por MEV. Também foram observados nos trabalhos o refinamento de grãos, redução da microtensão e orientação dos grãos para planos mais compactos analisados por DRX. Os autores atribuem a redução de defeitos microestruturais e morfológicos à capacidade dos nanocristais preencherem falhas em escala micro e nanométrica, reduzindo a energia relacionada aos defeitos e o aparecimento de falhas superficiais e internas, no volume do revestimento.

Além de propriedades melhoradas, o aumento da eficiência de deposição implica na síntese de revestimentos com menor consumo energético, aumentando a potencialidade desses aditivos na redução do consumo de energia em aplicações industriais.

O estudo da incorporação de nanocristais comportamento mecânico dos revestimentos Zn-Ni, mostrou que a microdureza aumentou significativamente de 240 HV (0% v/v de nanocristais) para um valor máximo de aproximadamente 340 HV com a adição de 2% v/v de nanocristais de sisal (Borges et al., 2023). Após esse valor, o aumento

da concentração de nanocristais levou a uma diminuição da microdureza. Os autores sugerem que essa redução ocorre devido à aglomeração dos nanocristais, considerando que, em todas as concentrações analisadas, a incorporação de nanocristais no revestimento não alterou significativamente o teor de Ni na liga Zn-Ni, conforme indicado pela análise de EDS.

Para os revestimentos eletrodepositados de Zn, mostrou que a adição mínima de 1% v/v de nanocristais de algodão (Lopes *et al.*, 2022) e soja (Silva Lopes, Da *et al.*, 2022) já é suficiente para reduzir a microdureza do revestimento, que continua diminuindo à medida que mais nanocristais são adicionados. E a adição de nanocristais de eucalipto não apresentou variação significativa na dureza, com variação de 177 HV em 0% v/v para 182 HV com a adição de 7% v/v (Cabral *et al.*, 2024).

O desenvolvimento de revestimentos compósitos com adição de nanocelulose, sintetizados por eletrodeposição demonstrou redução do consumo energético, melhoramento das propriedades mecânicas e aumento da resistência à corrosão de revestimentos metálicos de Zn e Zn-Ni, com potencial de ampliar sua vida útil em ambientes agressivos.

## **2.7. PROSPECÇÃO ACADÊMICA**

A prospecção acadêmica desse trabalho foi realizada através de pesquisa direta em trabalhos publicados no Science Direct nos últimos 6 anos com filtros relacionados ao presente trabalho, esses dados estão apresentados na Tabela 4.

Os dados mostram que nos últimos anos, tem-se observado um aumento significativo nas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de estratégias de redução e prevenção da corrosão em metais, demonstrando um interesse crescente em aprimorar o desempenho dos materiais. Esse movimento acompanha o avanço das investigações sobre a síntese e aplicação de nanocristais de algodão, cujo número de estudos praticamente triplicou nos últimos seis anos. Esse crescimento reflete uma tendência positiva na sociedade atual, onde o desenvolvimento de materiais ecológicos, a preservação dos recursos naturais e a busca por soluções sustentáveis se consolidam como prioridades globais.

Os baixos números de publicações nos filtros combinados indicam o caráter inovador desse trabalho e o grande impacto dessa investigação na contribuição com os poucos trabalhos existentes na literatura.

Tabela 4 - Prospecção acadêmica pelo Science Direct

| Ano             | Corrosão     | Eletro-<br>deposição | NC* de<br>algodão | Cu-Sn +<br>Eletro-<br>deposição. | Cu-Sn +<br>Eletro-<br>deposição<br>+ NC*<br>algodão |
|-----------------|--------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|---|
| 2019            | 26617        | 3704                 | 485               | 392                              | 10  |
| 2020            | 30655        | 4253                 | 567               | 484                              | 8   |
| 2021            | 36330        | 4894                 | 842               | 593                              | 11  |
| 2022            | 41246        | 5832                 | 988               | 730                              | 17  |
| 2023            | 43224        | 5912                 | 1018              | 796                              | 14  |
| 2024            | 53088        | 7173                 | 1320              | 952                              | 34  |
| <i>JAN/2025</i> | <i>14474</i> | <i>2009</i>          | <i>378</i>        | <i>302</i>                       | <i>12</i>   |

\* NC = Nanocristais

---

---

## **CAPÍTULO 3**

### Materiais e Métodos

---

---

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO E CORPOS DE PROVA**

Os corpos de prova foram confeccionados e tratados no laboratório de Processamento de Materiais Cerâmicos (LAPMAC) do IFMA- Campus Monte Castelo.

##### **3.1.1. Características e tratamento do substrato**

O substrato metálico consiste no aço de denominação SAE/AISI 1020, chamado também de aço comum 1020. De acordo com Callister, 2008, o aço 1020 é uma solução sólida de matriz ferrítica com composição aproximada de impurezas entre 0,18-0,23% m C; 0,3-0,6% m Mn; ~0,05% m S e ~0,04% m P. Quanto às suas propriedades físicas, aços dessa categoria apresentam boa combinação entre ductibilidade e resistência mecânica e por isso, são amplamente aplicados à construção civil e indústria automobilística.

De acordo com Chiaverini, 1976, aços dessa classe podem ser utilizados para a fabricação de chapas e tubos por apresentar boa soldabilidade, deformabilidade e baixo custo. Podem ter suas propriedades mecânicas como resistência ao calor melhoradas pela adição de elementos de liga como cromo ao substrato e podem ser endurecidas pela adição de elementos de liga específicos à matriz ferrítica.

Para preparação dos corpos de prova, a chapa metálica passou por um processo de decapagem que consiste na imersão da chapa em solução 0,5M de ácido sulfúrico por 30 minutos. Este tratamento é indicado para a dissolução de possíveis inclusões e impurezas superficiais, a fim de garantir uma melhor aderência do revestimento ao substrato.

##### **3.1.2. Preparação dos corpos de prova**

Após tratamento químico, dois tipos de corpo de prova foram produzidos: de área quadrada e área circular de eletrodo. Por apresentar área fixa, o corpo de prova de área circular foi utilizado no experimento de eficiência de deposição, reduzindo variações e

evitando erros de medida; o corpo de prova de área quadrada foi utilizado para as outras análises.

Na preparação dos corpos de prova de área de eletrodo quadrada, as chapas foram cortadas em áreas aproximadas de 2 x 2 cm<sup>2</sup>, unidas eletricamente a um fio condutor através de uma conexão por solda e essa junção foi protegida por uma resina epóxi. O corpo de prova de área circular consiste no embutimento de uma barra metálica de aço 1020. O corpo de prova de área circular apresenta área fixa de 2,01 cm<sup>2</sup>. A disposição dos dois tipos de corpo de prova está apresentada na Figura 8.

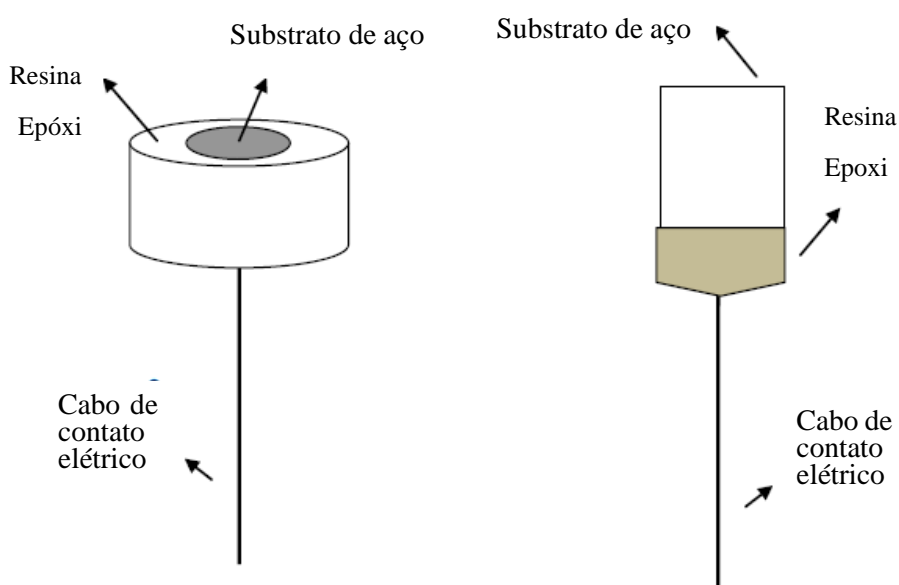


Figura 8- Corpos de prova de face redonda (à esquerda) e face quadrada (à direita) Fonte: Modificado de Pedroza,(2013).

Após preparados, os corpos de prova foram lixados em lixas de granulometria 120 à 1200 para nivelamento e redução da aspereza da superfície. Para a retirada de impurezas e possíveis resíduos inorgânicos como resíduos de lixa e substrato e orgânicos como a gordura de digitais por manipulação, antes de serem submetidos à deposição, os corpos de prova foram lavados em água destilada e detergente, pissetados com acetona e, enxaguados novamente com água destilada.

### 3.2. PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETROQUÍMICOS

A preparação dos banhos eletroquímicos e o processo de eletrodeposição foram executados no laboratório de Processamento de Materiais Cerâmicos (LAPMAC) do IFMA- Campus Monte Castelo.

#### 3.2.1. Obtenção dos nanocristais de algodão

Os nanocristais foram obtidos a partir do algodão comercial da marca TOPZ. Devido ao seu elevado teor de celulose, pré-tratamentos adicionais não foram realizados. O procedimento experimental para a obtenção dos nanocristais de celulose extraídos do algodão seguiu a metodologia de (Santana, 2016), e está ilustrado no fluxograma da Figura 9.

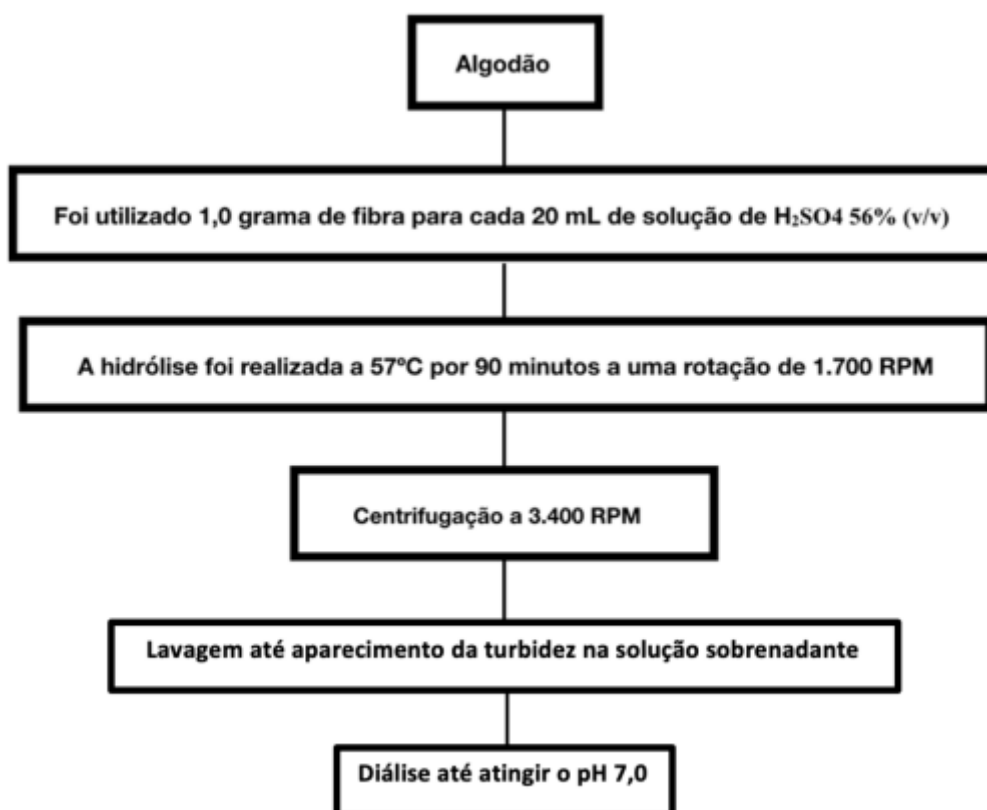


Figura 9 - Procedimento experimental para obtenção dos nanocristais de algodão efetuado por Santana (2016). Fonte: Lopes (2022)



A caracterização adequada das partículas de CNC está bem descrita no trabalho de Santana (2016). O potencial zeta foi determinado a 25 °C utilizando um Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido), com a realização de três medições. As dimensões dos nanocristais foram obtidas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, JEOL JEM-1230), com o auxílio do software Image J. Os nanocristais apresentaram um índice de cristalinidade de 78,86%, um potencial Zeta de  $-22,23 \pm 0,29$  mV e dimensões de  $10,15 \pm 2,43$  nm de diâmetro e uma razão comprimento/diâmetro de  $21,73 \pm 6,41$  nm.

Para melhor fluidez da escrita, os nanocristais de algodão serão chamados nesse trabalho de CNC, sigla que vem do inglês de “Cotton Nano Crystals”.

### 3.2.2. Composições e Reagentes

Os reagentes utilizados para a formulação dos banhos de referência foram de pureza analítica, a composição aplicada à esse banho está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 Composição do banho ácido de referência

| Substância         | Fornecedor | Concentração | Formula Química                       |
|--------------------|------------|--------------|---------------------------------------|
| Ácido Sulfúrico    | Vetec      | 1 Mol/L      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        |
| Cloreto de Estanho | Neon       | 0.12 Mol/L   | SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O  |
| Sulfato de cobre   | Synth      | 0.1 Mol/L    | CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O |

As deposições foram feitas sempre no mesmo dia de preparação dos banhos. Foi observado que a partir de cerca de 48h após a preparação do banho ocorre a precipitação do hidróxido de estanho, a instabilidade da solução e formação de precipitado já foi mencionada em trabalhos anteriores (Fabbri *et al.*, 2020). A Figura 9 apresenta o aspecto dos banhos recém preparados e envelhecidos por uma semana, o frasco amassado indica consumo de oxigênio em sistema fechado.

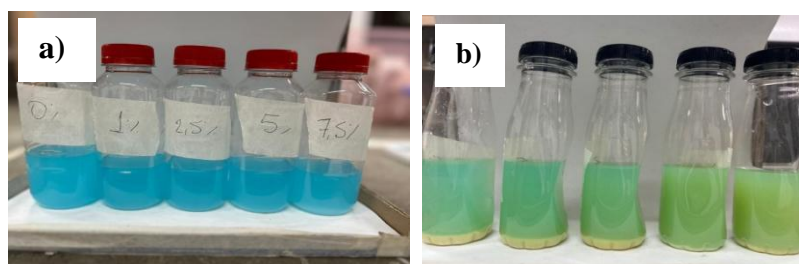


Figura 10 - Aspecto dos banhos (a) recém preparados e (b) envelhecidos por uma semana.

A Tabela 6 apresenta as composições de aditivos estudadas nos banhos eletroquímicos.

Tabela 6 - Concentração de aditivo  
nos banhos de deposição

| Banho | Concentração de CNC |
|-------|---------------------|
|       | em %v/v             |
| A     | 0 %                 |
| B     | 1 %                 |
| D     | 2,5 %               |
| E     | 5 %                 |
| F     | 7,5 %               |

### 3.3. PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

A obtenção dos depósitos por eletrodeposição foi realizada sob controle galvanostático a partir da fonte de corrente regulável modelo MINIPA MPS-3005B. O processo de eletrodeposição e o aspecto final dos depósitos está apresentado na Figura 11 a e b.



Figura 11 - Representação esquemática da célula de eletrodeposição (a) e aspecto final do revestimento (b).

No processo, os corpos de prova de aço serviram como cátodo, ou seja, superfície para redução dos íons metálicos em solução formando o revestimento desejado. Um eletrodo inerte de grafite foi utilizado como ânodo.

A densidade de corrente utilizada foi de 11 mA/cm<sup>2</sup> por 10 minutos, parâmetros ajustados para uma espessura teórica de 5 µm.

### 3.3.1. Eficiência de Deposição

A eficiência da deposição galvânica foi avaliada por meio da eficiência de corrente catódica (%CE), que representa a razão entre a massa experimental do revestimento de Cu-Sn eletrodepositado e a massa teórica prevista pela Lei de Faraday. Essa relação é calculada pela equação 9:

$$(\%CE) = 100x\left(\frac{m_r}{m_t}\right) \quad (9)$$

Onde:

- %CE é a eficiência de corrente catódica;
- $m_a$  é a massa real do revestimento obtida experimentalmente;
- $m_t$  é a massa teórica calculada com base na carga elétrica utilizada durante a deposição.

O consumo de energia (KWh/ton), EC, foi calculado utilizando a equação 10:

$$EC = \frac{V \cdot 8.4 \cdot 10^5}{10 \cdot CE} \quad (10)$$

onde V é o potencial (em volts) e CE é a eficiência de corrente (em %).

## 3.4. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO DO DEPÓSITO

As avaliações morfológica e composicional dos depósitos foram realizadas no Laboratório de Biomateriais (BIOMMA) do departamento de odontologia da UFMA.

A morfologia superficial e a composição dos revestimentos de Cu-Sn foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Hitachi

TM 3030, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS – Bruker Quantax). Para medir a espessura da seção transversal do revestimento, a amostra revestida foi embutida em resina acrílica, polida e analisada utilizando o software Image J.

A rugosidade superficial do revestimento de Cu-Sn foi avaliada com um rugosímetro Mitutoyo SJ-210 (código 178-561-02A). A medição foi realizada aplicando uma força de 5 N a uma velocidade média de 0,05 mm/s. O parâmetro avaliado foi a média aritmética dos picos e vales (Ra), registrada pelo equipamento. As medições foram realizadas em triplicata, com um erro máximo de  $\pm 0,03 \mu\text{m}$ .

### **3.5. ESTUDO DA DEPOSIÇÃO CATÓDICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)**

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados no Laboratório de corrosão Munir Rachid do departamento de materiais da UFSCAR.

Para compreender melhor a influência dos nanocristais de celulose (CNC) na composição do revestimento de Cu-Sn, foram realizadas análises de voltametria cíclica (VC). Esses ensaios foram conduzidos para avaliar, na região catódica, o efeito do CNC sobre a cinética de deposição dos íons metálicos em solução. A montagem experimental dessa etapa está ilustrada na Figura 12

Os experimentos de CV foram realizados com um potenciostato Gamry Reference 3000, conectado a uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Os eletrodos de trabalho e contra-eletródo consistiam em placas de platina ( $1 \text{ cm}^2$ ), e o eletródo de

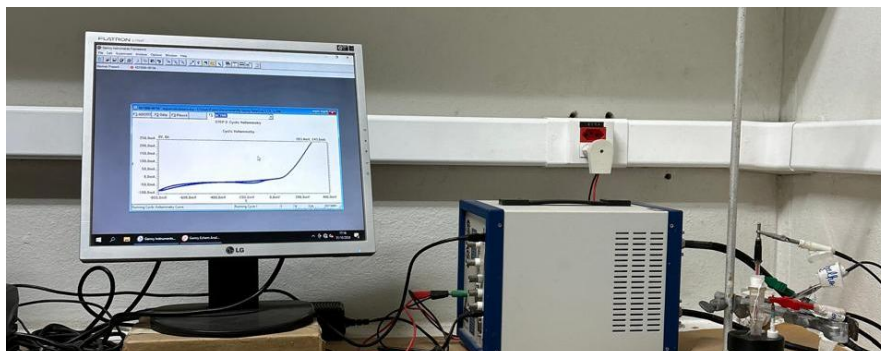


Figura 12 - Montagem experimental do experimento de voltametria cíclica.

referência era um Ag/AgCl saturado com KCl (Ag/AgCl(Sat)). O intervalo de potencial para as medições de CV variou de 0 V a -1,2 V, com velocidade de varredura de 50 mV/s.

### 3.6. MICROETRUTURA DO REVESTIMENTO

O experimento de difração de raios X foi realizado no Laboratório de síntese de Catalisadores e óxidos cerâmicos (LABCAT) do IFMA.

A microestrutura foi determinada por difração de raios X (DRX), utilizando um equipamento Shimadzu modelo XRD 6100, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm). O intervalo do ângulo de varredura  $2\theta$  analisado foi de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ , com passos de  $0,02^\circ$ , corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV.

O software HighScore Plus foi utilizado para identificar as fases cristalinas, comparando os difratogramas experimentais com os dados do banco de dados da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). A partir dos difratogramas de DRX, foram obtidos o coeficiente de textura relativa (TC), o tamanho médio dos cristalitos ( $d$ ) e a microdeformação ( $\varepsilon$ ) dos depósitos de Cu-Sn.

O coeficiente de textura (TC) foi calculado pela equação 11 (Ramgir *et al.*, 2006):

$$T_C(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum I(hkl) / \sum I_0(hkl)} \quad (11)$$

Onde:

- $I(hkl)$  é a intensidade da linha de difração do plano (hkl) do revestimento de Cu-Sn;
- $I_0(hkl)$  é a intensidade dos picos de referência da JCPDS;
- $n$  é o número de picos considerados no difratograma.

O tamanho médio dos cristalitos ( $d$ ) foi calculado pela equação de Debye-Scherrer a partir da largura à meia altura (FWHM) dos picos cristalinos (Hammond, 2009), como mostra a equação 12:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (12)$$

Onde:

- $d$  é o diâmetro médio dos cristalitos;
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;
- $\beta_{hkl}$  é o alargamento do pico à meia altura;
- $k$  é o fator de forma (valor típico de 0,9);
- $\theta$  é o ângulo de Bragg correspondente.

A microdeformação ( $\epsilon$ ) do Cu-Sn foi determinada pelo método de Williamson–Hall (Himabindu, Latha Devi e Rajini Kanth, 2021). O gráfico de  $(\beta \cdot \cos\theta)/\lambda$  versus  $(\sin\theta)/\lambda$ , considerando vários picos em diferentes ângulos (neste estudo, entre 30° e 50°), resulta em uma linha reta cuja inclinação corresponde a  $2\epsilon$ .

### **3.7. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Os experimentos eletroquímicos de análise da resistência à corrosão foram realizados no Laboratório de Corrosão do IFMA e replicados no Laboratório de Corrosão Munir Rachid na UFSCAR.

O efeito da adição de partículas de CNC na resistência à corrosão dos depósitos de Cu-Sn foi investigado por meio de testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Os procedimentos eletroquímicos foram realizados em um instrumento AUTOLAB Potenciostático & Galvanostático, modelo PGSTAT 100, utilizando o software de análise eletroquímica NOVA 2.1.7. Um sistema padrão de três eletrodos foi utilizado para todas as medições eletroquímicas, no qual os revestimentos de Cu-Sn eletrodepositados, na ausência e na presença de diferentes conteúdos de CNC, foram empregados como eletrodo de trabalho; um fio de Pt e um eletrodo de referência Ag/AgCl (saturado) foram utilizados como eletrodo contra e de referência, respectivamente. Todas as medições eletroquímicas foram realizadas em solução aquosa de NaCl a 3,5% em peso, à temperatura ambiente. As amostras foram imersas por 1800 s em Potencial de Circuito Aberto (OCP) antes do início das medições.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram registradas com uma taxa de varredura de 10 mV/s na direção anódica. Foi aplicado um intervalo de varredura de

potencial entre  $-0,5\text{ V}$  e  $+0,8\text{ V}$  em relação ao  $E_{OCP}$ . A partir das curvas de polarização potenciodinâmica, foram determinados o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a resistência de polarização ( $R_p$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). Os segmentos lineares de Tafel das curvas anódica e catódica foram extrapolados até o potencial de corrosão para obter as densidades de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). O parâmetro de resistência de polarização ( $R_p$ ) foi obtido próximo ao potencial de corrosão (com sobrepotencial de  $10\text{ mV}$ ), a partir do inverso da inclinação do gráfico de potencial versus densidade de corrente.

As medições de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas no  $E_{OCP}$ , em uma faixa de frequência de  $10^4\text{ Hz}$  a  $10^{-1}\text{ Hz}$ , utilizando uma amplitude de tensão senoidal de  $10\text{ mV}$ .

### 3.8. MOLHABILIDADE

A molhabilidade do revestimento de Cu-Sn eletrodepositado foi determinada por meio da medição do ângulo de contato entre uma gota de água bidestilada e a superfície do revestimento. As placas de eletrodos revestidas foram cuidadosamente secas e fixadas horizontalmente em frente a uma câmera de microscópio trinocular digital Eakins (720p, lente de  $130\times$ ), o dispositivo experimental apresentado está apresentado na Figura. A imagem capturada foi analisada utilizando o software HiView para medir o ângulo de contato da gota de água.

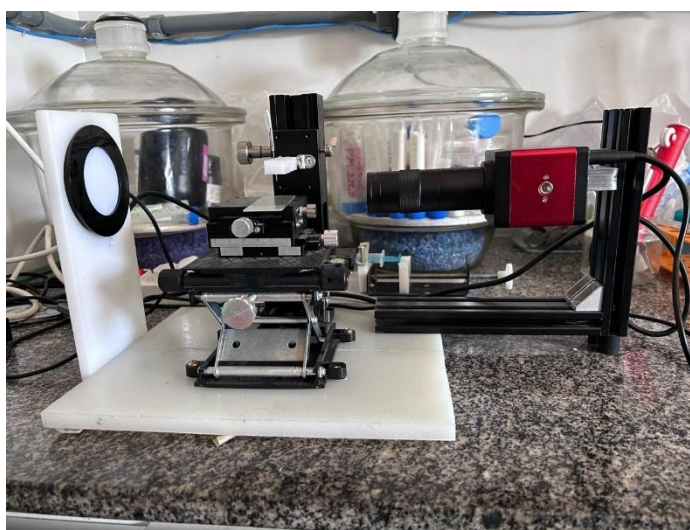


Figura 13 - Dispositivo experimental para análise de molhabilidade

### **3.9. MICRODUREZA**

A microdureza Vickers do revestimento foi medida utilizando um microdurômetro (Shimadzu Microdurometer – série HMV), sob uma carga de 50 g por 15 segundos. Todas as medições foram realizadas em triplicata.



---

---

## **CAPÍTULO 4**

### Resultados e Discussões

---

---

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. Efeito das Partículas de Nanocristais de Algodão (CNC) na Morfologia e Composição do Revestimento de Cu-Sn**

As Figuras 14 (a-e) apresentam as micrografias de MEV e espectros de EDS dos revestimentos de Cu-Sn e dos revestimentos compósitos de Cu-Sn contendo diferentes teores de partículas de CNC. Essas micrografias mostram que a morfologia dos revestimentos de Cu-Sn é significativamente alterada com a presença de partículas de CNC. Na ausência de nanocristais (Fig. 14-a), o revestimento consiste em duas camadas: uma camada de fundo e uma segunda camada composta por pequenas partículas brancas e partículas brancas semelhantes a folhas de cipreste, cuja distribuição é irregular. Uma morfologia semelhante para o revestimento foi observada por Sun Jie *et al.* (Jie *et al.*, 2019).

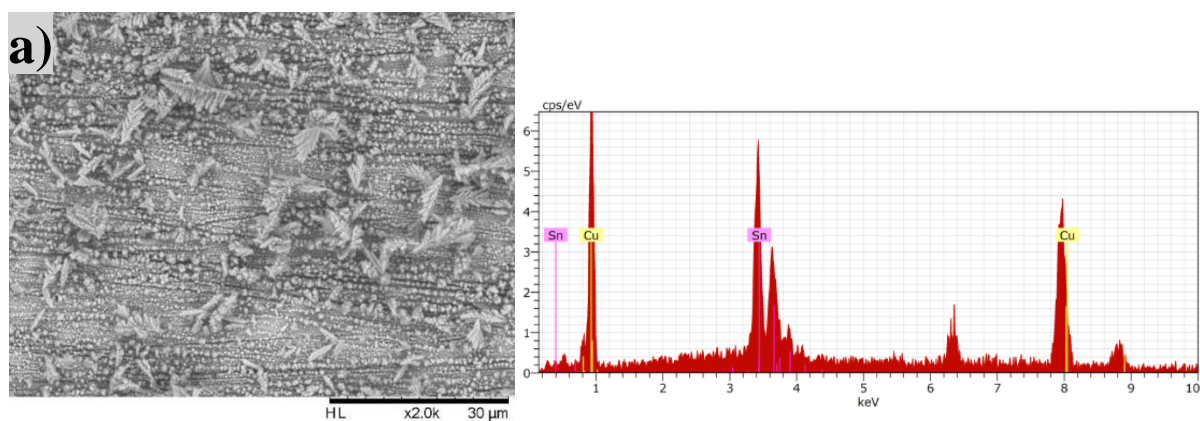
A adição de CNC aumenta a quantidade de partículas na segunda camada, e a distribuição dessas partículas torna-se mais uniforme. Essa mudança na morfologia do Cu-Sn pode estar relacionada à ação do CNC como um sítio de nucleação heterogênea, o que pode ter favorecido a nucleação das partículas na segunda camada. O aumento na quantidade de partículas na segunda camada também foi observado por Asnavandi *et al.* (2013) com a incorporação de partículas de grafite e SiC no revestimento de Cu-Sn. Com a adição de 1 %v/v de CNC (Fig. 14-b), essas partículas apresentam uma forma globular, e, com o aumento da concentração de CNC, a forma semelhante a folhas de cipreste torna-se predominante. Observa-se que o tamanho das partículas aumenta significativamente com a adição de 7,5 %v/v de CNC e que o espaçamento entre elas também aumenta. Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento da aglomeração de CNC, que resulta em uma taxa de nucleação menor e, consequentemente, em partículas maiores com maior espaçamento entre elas.

A Figura 15 mostra as concentrações de Cu e Sn obtidas por meio de EDS dos revestimentos de Cu-Sn produzidos com a adição de diferentes concentrações de CNC. Os resultados indicam que a adição de CNC aumenta o teor de estanho no revestimento, o que sugere que a presença desses nanocristais contribui para uma maior redução de íons Sn em comparação aos íons Cu.

O aumento do teor de Sn no revestimento de Cu-Sn também foi observado com a adição de partículas de grafite e SiC em um banho de deposição não cianetado e com partículas de grafite em um banho de deposição cianetado.(Asnavandi, Ghorbani e Kahram, 2013; Chu, Zhang e An, 2013). Também é observado na Figura 15 que, a partir da concentração de 1 % v/v de CNC, ocorre uma diminuição no teor de Sn com o aumento da concentração de CNC. Esse comportamento provavelmente está relacionado ao aumento da aglomeração das partículas de CNC, o que reduz o efeito desses nanocristais no aumento do teor de Sn, especialmente nos revestimentos obtidos com a adição de 5 %v/v e 7,5 %v/v.

A Figura 16 apresenta as imagens em seção transversal do revestimento de Cu-Sn obtido na presença de diferentes concentrações de CNC. Observa-se que a adição de CNC aumenta a espessura do revestimento. O aumento na espessura do eletrodepósito metálico com a incorporação de pequenas partículas já foi relatado na literatura(Cabral *et al.*, 2024; Carrijo-Gonçalves *et al.*, 2024) esse efeito é atribuído à co-deposição dessas partículas no revestimento e indica sua compatibilidade com o processo de eletrodeposição.

A diminuição na espessura do revestimento com a adição de 7,5 %v/v de CNC em comparação com a adição de 1,0 %v/v pode estar relacionada ao maior aglomerado de partículas de CNC, o que pode reduzir a adsorção eletrostática dessas partículas na superfície do eletrodo(Odetola *et al.*, 2016).



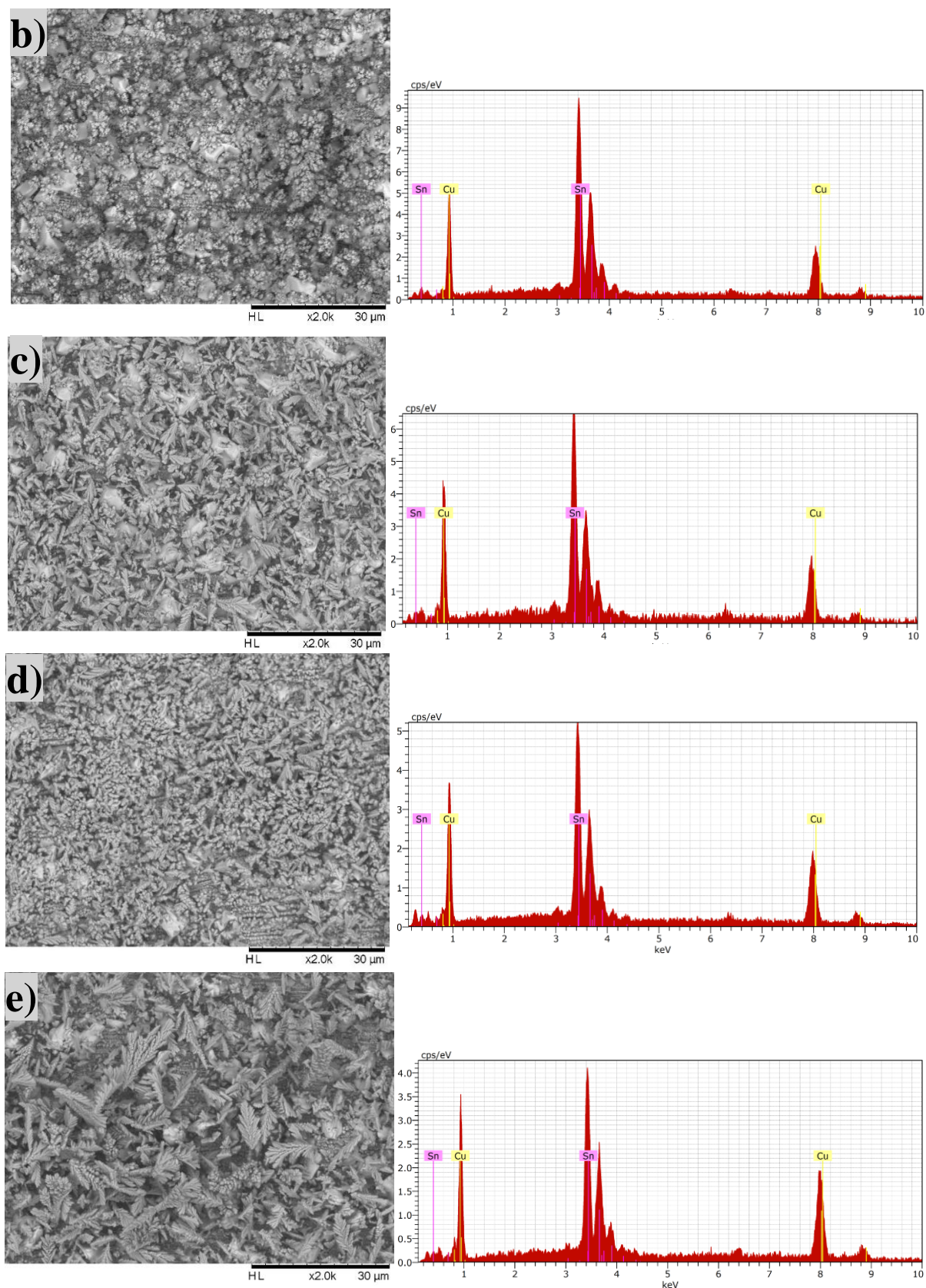


Figura 14 - imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros de dispersão de energia (EDS) ilustram a morfologia superficial e a composição elementar do revestimento da liga Cu-Sn na ausência (Fig. a) e na presença de diferentes concentrações d de nanocristais de algodão (CNC): **1% v/v** (Fig. b), **2,5% v/v** (Fig. c), **5,0% v/v** (Fig. d) e **7,5% v/v** (Fig. e).

Observa-se também que, na ausência de CNC, o revestimento apresenta microfissuras atravessando toda a sua espessura (Fig. 16-a) e, com a adição de 1% v/v de CNC, a densidade dessas fissuras é reduzida (Fig. 16-b). É possível que a redução na densidade de fissuras esteja relacionada ao aumento da taxa de nucleação de Cu-Sn durante a eletrodeposição, devido à atuação dos CNC como sítios de nucleação. Esse aumento na taxa de nucleação, ao reduzir a distância entre os sítios de nucleação, permite a formação de uma superfície com menor intensidade de irregularidades e menor densidade de fissuras. O aumento da densidade de fissuras com a elevação do teor de CNC para 7,5% v/v pode estar relacionado à aglomeração dos CNC e à consequente diminuição da taxa de nucleação.

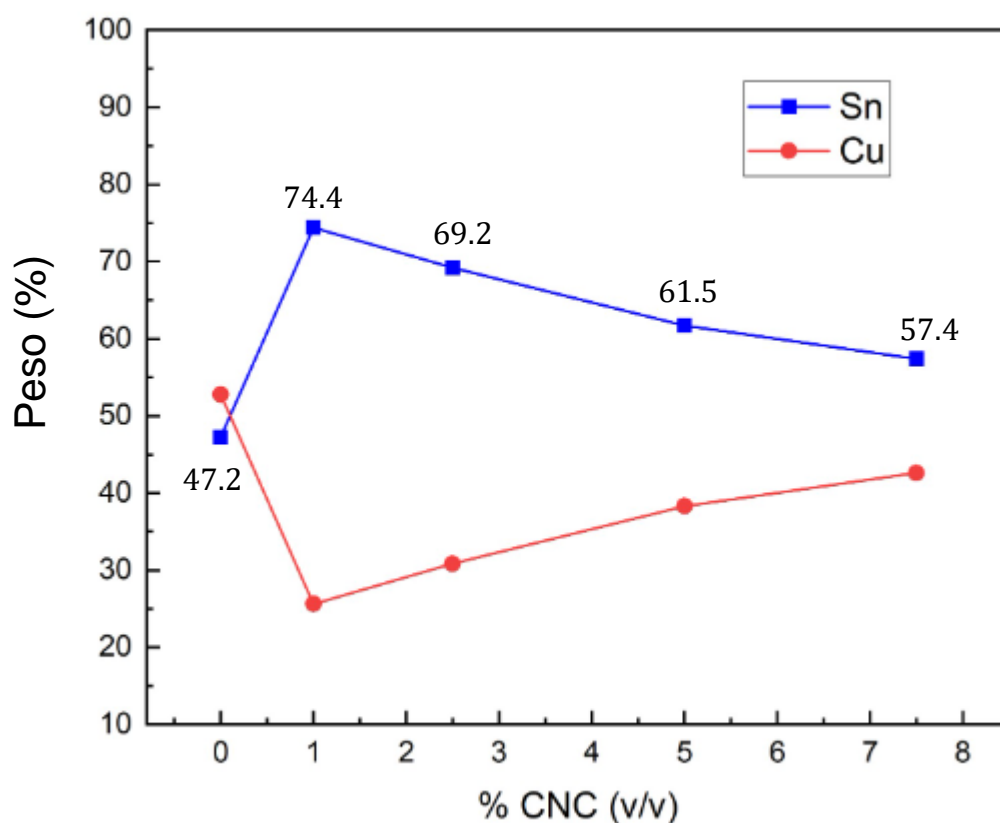


Figura 15 - Concentração de Cu e Sn em revestimentos de Cu-Sn eletrodepositados na ausência (47,2% em peso de Sn) e na presença de 1% v/v (74,4% em peso de Sn), 2,5% v/v (69,2% em peso de Sn), 5,0% v/v (61,5% em peso de Sn) e 7,5% v/v (57,4% em peso de Sn) de nanocristais de algodão (CNC). Os valores são baseados em análises realizadas em triplicata, com um desvio máximo de  $\pm 0,05\%$ .

Com o objetivo de investigar de forma mais clara o efeito da adição de CNC na uniformidade superficial do revestimento de Cu-Sn, foram realizadas medições de rugosidade dos revestimentos. A Tabela 7 apresenta os valores de rugosidade dos revestimentos de Cu-Sn na ausência e na presença de diferentes concentrações de CNC. Esses resultados mostram que a adição de CNC reduz a rugosidade do revestimento, e a variação dos valores de rugosidade encontra-se dentro da margem de erro a partir da concentração de 1% v/v do nanocristal.

Tabela 7 - Rugosidade do Cu-Sn na ausência e presença de diferentes concentrações de CNC (% v/v), onde Ra corresponde à média aritmética dos vales e picos da área de amostragem. As medições foram realizadas em triplicata, com um erro máximo de  $\pm 0,03 \mu\text{m}$ .

| Concentração<br>de CNC (% v/v) | Ra ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------------------|----------------------|
| 0                              | 0.26                 |
| 1                              | 0.16                 |
| 2.5                            | 0.16                 |
| 5                              | 0.16                 |
| 7.5                            | 0.17                 |

Foi relatado que a adição de diversos aditivos orgânicos reduz a rugosidade do revestimento de Cu-Sn, como 3 mL/dm<sup>3</sup> de álcool benzílico e diferentes concentrações dos aditivos ( $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>) de cloreto de trimetiloctilamônio, brometo de N-octilpiridínio e brometo de N-benzilpiridínio, que diminuem a rugosidade do revestimento de Cu-Sn em relação à redução dos aditivos. Esses resultados mostram que a diminuição da rugosidade não está necessariamente relacionada ao aumento do teor de Sn, uma vez que a adição de  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> de brometo de N-octilpiridínio reduz a

rugosidade, embora resulte em uma diminuição do teor de Sn no depósito de Cu-Sn (Bengoa *et al.*, 2017; Kasach *et al.*, 2019).

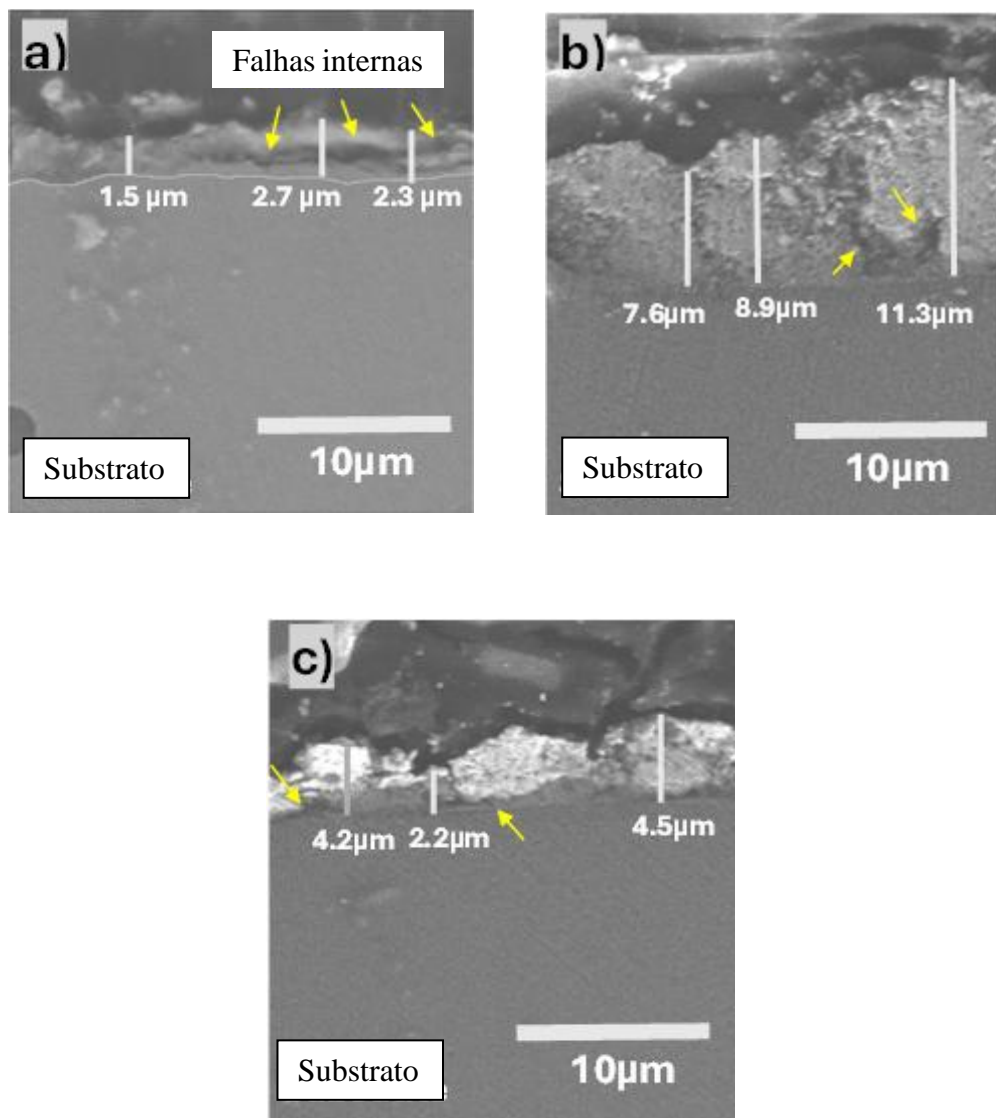


Figura 16 - Imagens de MEV em seção transversal do depósito de Cu-Sn provenientes de: a) ausência de partículas; b) 1% v/v de partículas; c) 7,5% v/v de partículas de CNC. As setas amarelas indicam fissuras internas nos revestimentos.

Em relação ao efeito da incorporação de nanopartículas na rugosidade de depósitos metálicos obtidos por eletrodeposição, observou-se que esse efeito depende da natureza e da quantidade das partículas. Foi constatado que a incorporação de

nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  aumenta a rugosidade do revestimento de Ni, enquanto a incorporação de nanopartículas de SiC e Ti-CeO<sub>2</sub> aumenta a rugosidade do revestimento de Ni-P (Salehi *et al.*, 2020; Tsongas *et al.*, 2019; Zadeh, Shakoor e Bahgat Radwan, 2016). Por outro lado, verificou-se que a adição de nanopartículas de óxido de grafeno (GO), até uma concentração de 0,02% em peso, reduz a rugosidade do revestimento de Bi (Abdul Karim *et al.*, 2021). Também foi observado que a adição de nanocristais de sisal e algodão diminui a rugosidade dos revestimentos de Zn e Zn-Ni, respectivamente. (Borges *et al.*, 2023b; Lopes *et al.*, 2022). O aumento da rugosidade do revestimento com a incorporação de nanopartículas é atribuído à introdução de defeitos, como poros, resultando em uma superfície menos uniforme (Zadeh, Shakoor e Bahgat Radwan, 2016).

Foi observado que nanopartículas, como o  $\text{TiO}_2$ , tendem a se aglomerar em revestimentos de Ni, resultando em um aumento da rugosidade (Salehi *et al.*, 2020). É possível que o efeito das nanopartículas na rugosidade esteja relacionado ao nível de aglomeração dessas partículas, que atuam como sítios de nucleação heterogênea.

Um maior grau de aglomeração entre as nanopartículas resulta em uma maior distância entre esses sítios, promovendo o crescimento vertical em detrimento do crescimento horizontal, o que gera uma topografia superficial mais acentuada e, conseqüentemente, maior rugosidade. Além disso, a aglomeração dos sítios de nucleação tende a favorecer a ocorrência de defeitos (Abdul Karim *et al.*, 2021).

Foi percebido que a redução da rugosidade dos revestimentos de Cu-Sn com a adição de CNC indica que esses nanocristais estão distribuídos de forma uniforme, com uma distância entre eles suficientemente pequena para evitar o aumento da rugosidade. Devido ao pequeno tamanho dos NCs, é possível que a diminuição da rugosidade do Cu-Sn com a adição dos nanocristais esteja relacionada ao preenchimento de defeitos na superfície do revestimento, como fissuras, ranhuras e lacunas, resultando em uma superfície menos rugosa. O fato de que os valores de rugosidade não variaram significativamente com o aumento da concentração de NC (Tabela 7) indica que não houve aglomeração dos nanocristais em um nível suficiente para alterar a uniformidade da superfície do revestimento.



#### 4.2. Efeito das Partículas de Nanocristais de Algodão (CNC) na Cinética de Deposição do Revestimento de Cu-Sn

Com o objetivo de compreender melhor o efeito da adição de CNC na composição do revestimento de Cu-Sn, foram obtidos resultados voltamétricos da ramificação catódica para o substrato de placa de platina em eletrólito de 1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contendo apenas espécies de  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 17) contendo apenas espécies de  $\text{Sn}^{2+}$  (Fig. 18) e na presença simultânea de espécies de  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 19). As voltametrias foram realizadas na ausência e na presença de 1% v/v de CNC, que corresponde ao teor de nanocristais que resultou em uma maior presença de Sn no revestimento de Cu-Sn.

A Figura 17 mostra a presença de um pico de redução na direção catódica, que corresponde à redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^0$ . Na ausência de CNC, a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  ocorre em -0,18 V, o que está em boa concordância com os potenciais de deposição do cobre encontrados na literatura para banhos à base de ácido sulfúrico e também utilizando ácido metanossulfônico (MSA) como eletrólito (Barbano et al., 2014; Bengoa et al., 2017; Fabbri et al., 2020). Com a adição de 1% v/v de CNC, observa-se um deslocamento do potencial de redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para um potencial mais negativo de -0,23 V. Esse resultado indica que a presença das partículas de CNC inibe levemente o processo de deposição do cobre (Zhou et al., 2022).

A curva voltamétrica para o substrato imerso em eletrólito contendo apenas espécies de  $\text{Sn}^{2+}$  está representada na Figura 18. O voltamograma apresenta um único pico, que corresponde à redução de  $\text{Sn}^{2+}$  para  $\text{Sn}^0$  em um potencial de -0,53 V. Observa-se que o potencial de deposição do  $\text{Sn}^{2+}$  não sofre deslocamento com a adição de CNC, sugerindo que as partículas não afetam significativamente o processo de deposição do estanho.

A Figura 19 refere-se à voltametria cíclica dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$  em eletrólito de 1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O voltamograma mostra a presença de picos de redução em aproximadamente -0,19 V (Ccusn1) e -0,56 V (Ccusn2). Considerando que o pico Ccusn1 ocorre em um potencial menos catódico e o pico Ccusn2 em um potencial mais catódico, supõe-se que esses picos correspondam, respectivamente, à redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^0$  (Ccusn1) e à redução de  $\text{Sn}^{2+}$  para  $\text{Sn}^0$  (Ccusn2).

Durante a eletrodeposição a partir de uma solução contendo dois íons metálicos diferentes, podem ocorrer interações entre os processos de redução de cada íon metálico, o que pode causar um deslocamento mútuo dos potenciais de redução em direção positiva ou negativa (Fabbri *et al.*, 2020)

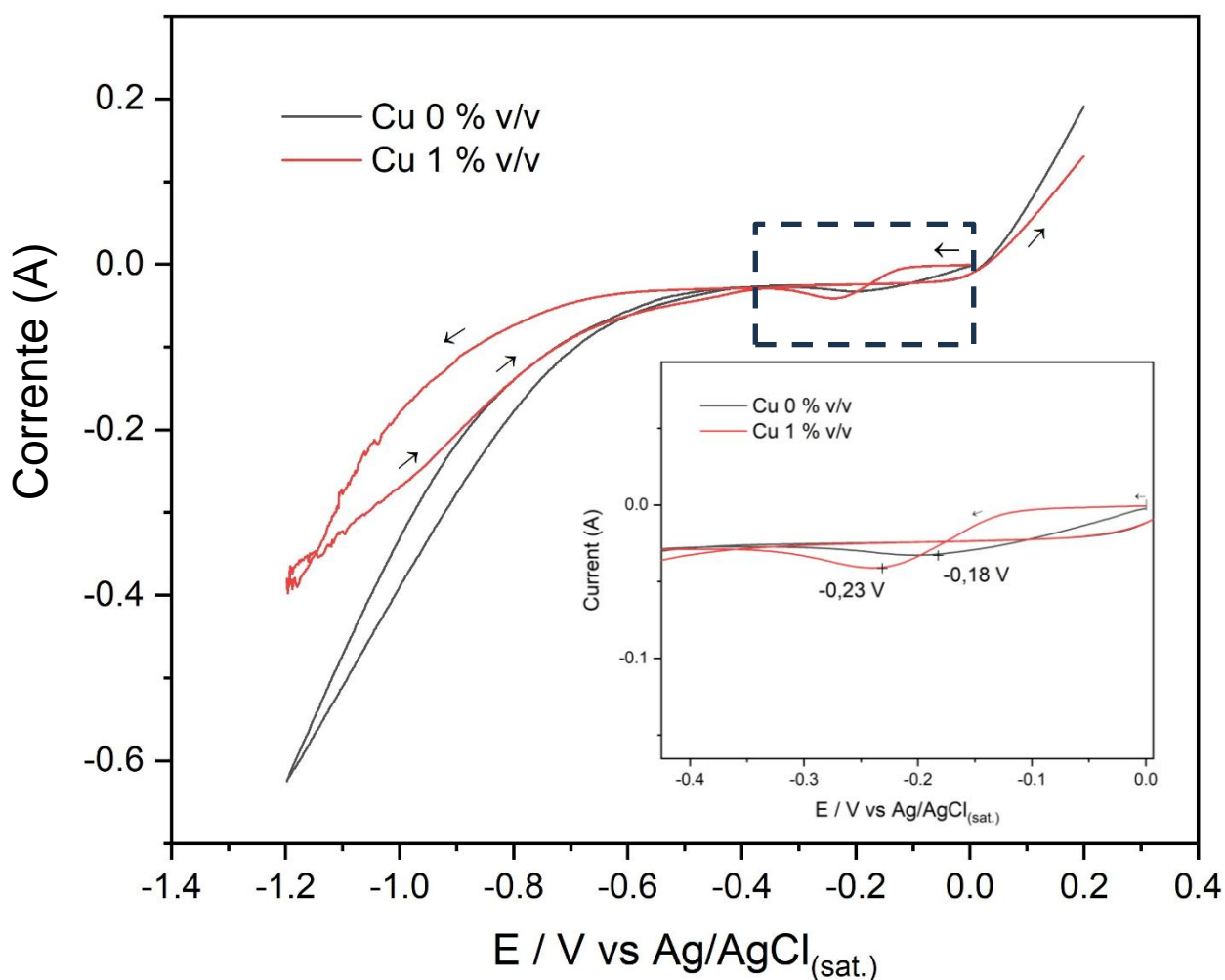


Figura 17- Voltametria Cíclica do eletrólito contendo 0,12 mol/L de  $\text{CuSO}_4$  + 1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na ausência (linha preta) e presença de 1% v/v de partículas de CNC (linha vermelha).

Observa-se na Figura 19 que, quando ambos os íons metálicos estão presentes em solução, os potenciais de redução para a deposição de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$  são levemente deslocados para uma direção mais negativa. Nesse sistema, a adição de partículas de CNC

não altera o potencial de deposição quando ambos os íons estão presentes, enquanto, na ausência de Sn, o potencial de redução do  $\text{Cu}^{2+}$  é deslocado em direção catódica.

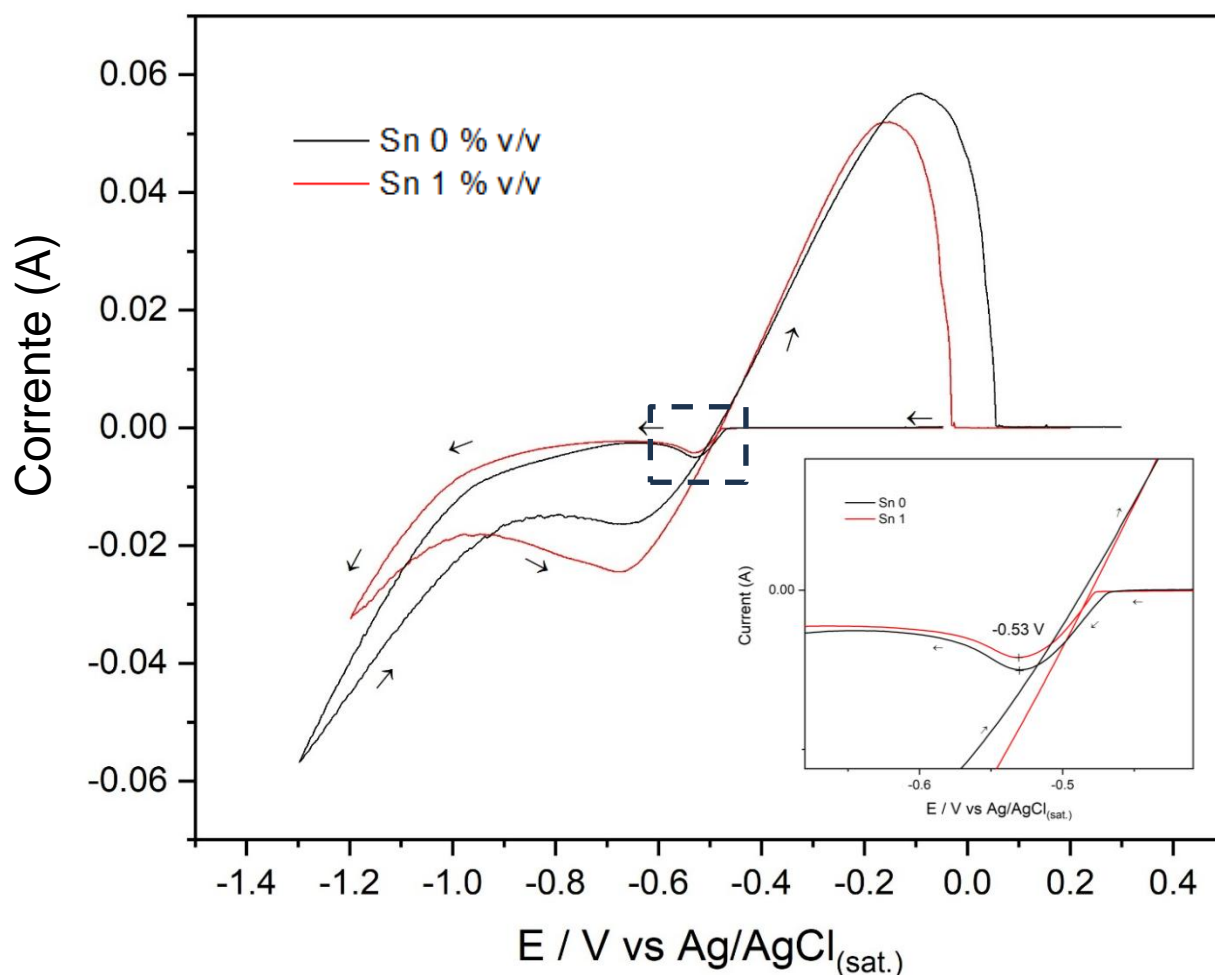


Figura 18 - Voltametria Cíclica do eletrólito contendo 0,10 mol/L de  $\text{SnCl}_2$  + 1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na ausência (linha preta) e presença de 1% v/v de partículas de CNC (linha vermelha).

Observa-se também que a adição de CNC reduz levemente a intensidade do pico  $\text{C}_{\text{cusn1}}$  e aumenta a intensidade do pico  $\text{C}_{\text{cusn2}}$ , o que indica que a presença desse nanocristal promove a deposição de Sn ou de fases ricas em Sn, sendo este resultado consistente com os dados obtidos por EDS (Figura 15). Para valores de potencial mais negativos que -0,8 V vs Ag/AgCl<sub>sat</sub>, observa-se na Figura 19 um aumento rápido da densidade de corrente, relacionado ao início da liberação de hidrogênio. Uma densidade de corrente mais alta indica uma reação de evolução de hidrogênio mais intensa. Nota-se

que a adição de CNC reduz levemente a densidade de corrente em uma determinada faixa de potencial, tornando-se equivalente à do sistema sem CNC em potenciais mais catódicos.

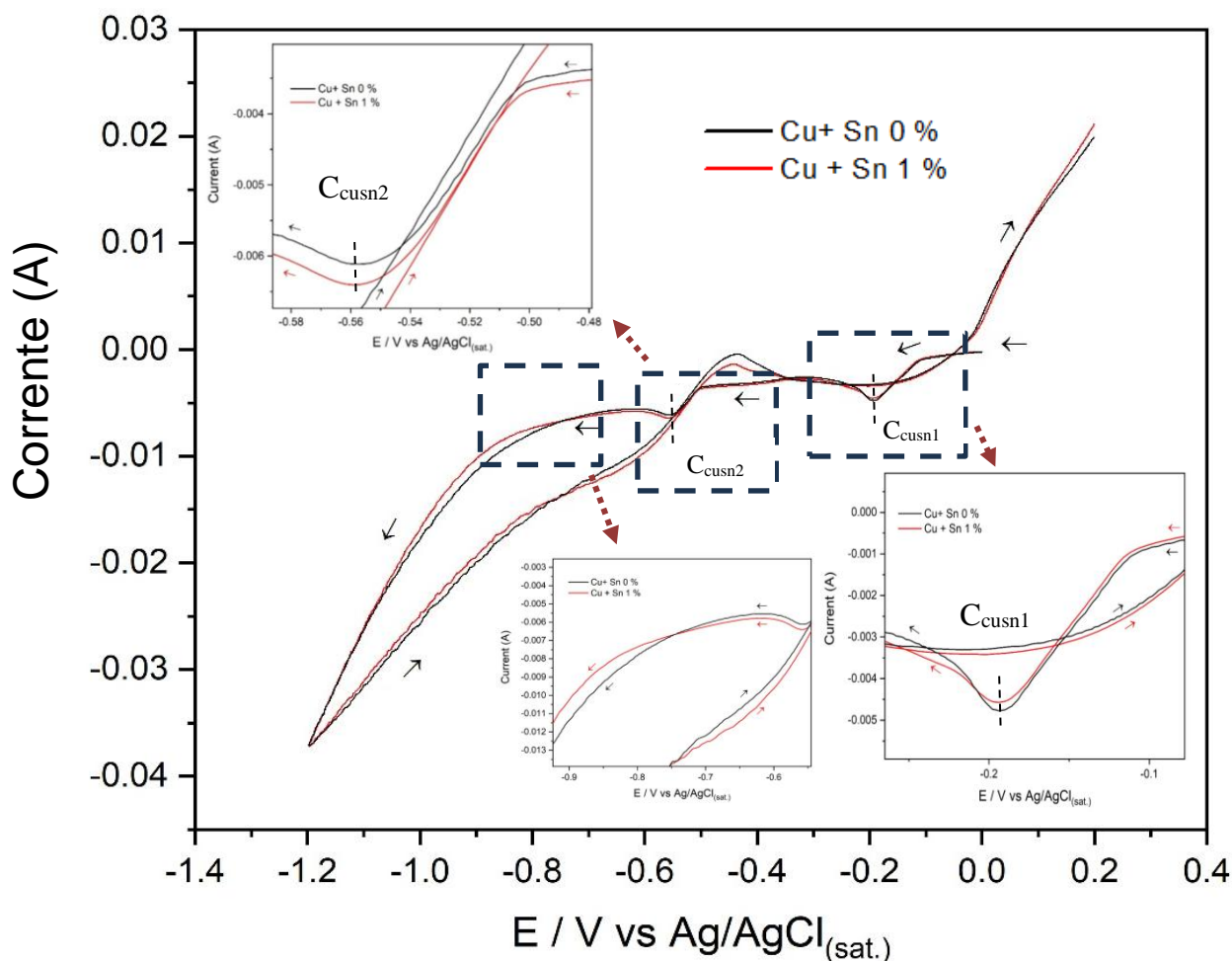


Figura 19 - Voltametria Cíclica do eletrólito contendo 0,12 mol/L de  $\text{CuSO}_4$  + 0,10 mol/L de  $\text{SnCl}_2$  + 1 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na ausência (linha preta) e presença de 1% v/v de partículas de CNC (linha vermelha).

#### 4.3. Avaliação dos Nanocristais de Algodão (CNC) na Estrutura do Revestimento de Cu-Sn

O efeito da adição de CNC na composição das fases estruturais da liga de Cu-Sn eletrodepositada foi investigado por meio de difração de raios X (DRX). A Figura 20 apresenta os difratogramas dos revestimentos de Cu-Sn obtidos na ausência e na presença

de diferentes concentrações de CNC. A identificação das fases presentes foi realizada utilizando o software HighScore, comparando os dados experimentais dos difratogramas com o banco de dados da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Além dos picos relacionados ao revestimento de Cu-Sn, também foram observados picos correspondentes ao Fe (PDF n° 01-085-1410), atribuídos ao substrato de aço, o que era esperado devido à análise tradicional de XRD em revestimentos eletrodepositados com espessura inferior a 10  $\mu\text{m}$  (Zhou et al., 2022). Independentemente da presença de CNC, a Figura 20 exibe linhas de difração finas e bem definidas, correspondentes ao revestimento de Cu-Sn (fases Cu-Sn e fase segregada de Sn), indicando que o revestimento possui uma estrutura cristalina.

O difratograma do revestimento de Cu-Sn sem aditivos apresenta picos atribuídos aos compostos intermetálicos (IMCs)  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn (ortorrômbico, PDF n° 00-001-1240) e  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (monoclínico, PDF n° 00-045-1488), com a ausência de fases metálicas de Sn e Cu. A precipitação desses IMCs está de acordo com o diagrama de fases termodinâmicas estáveis e também representa fases típicas obtidas em ligas de Cu-Sn eletrodepositadas (Barbano *et al.*, 2014; Bengoa *et al.*, 2017; Fabbri *et al.*, 2020; Jung, Lee e Choi, 2017)

Com a adição de CNC, os difratogramas mostram a presença da fase metálica tetragonal  $\beta$ -Sn (PDF n° 00-004-0673), relacionada aos picos de difração (200), (101) e (211). É possível que o pico de difração em  $2\theta \sim 44,40^\circ$ , além de  $\beta$ -Sn (211), também corresponda ao Fe (110). Observa-se ainda na Figura 20 que a intensidade dos picos correspondentes ao Fe diminui com a adição de CNC, o que sugere que revestimentos mais espessos e mais cristalinos foram produzidos com a presença desses nanocristais.

Para investigar o efeito da adição de CNC na orientação cristalográfica do revestimento de Cu-Sn, foi calculado o coeficiente de textura (TC) para cada pico dos padrões de difração, cujos resultados estão apresentados na Figura 21. Um coeficiente de textura mais elevado (TC) para um determinado plano indica que um maior número de cristalitos está orientado ao longo desse plano, refletindo uma maior presença da fase correspondente.

A Figura 21 mostra que, no revestimento obtido na ausência de CNC, onde estão presentes apenas as fases  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn e  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, há uma predominância da fase  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn, que possui menor teor de Sn em comparação com a fase  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (Qian et al., 2022).

Esses resultados estão em consonância com a análise de EDS (Figura 15), que indica uma menor presença de Sn no revestimento obtido na ausência de CNC.

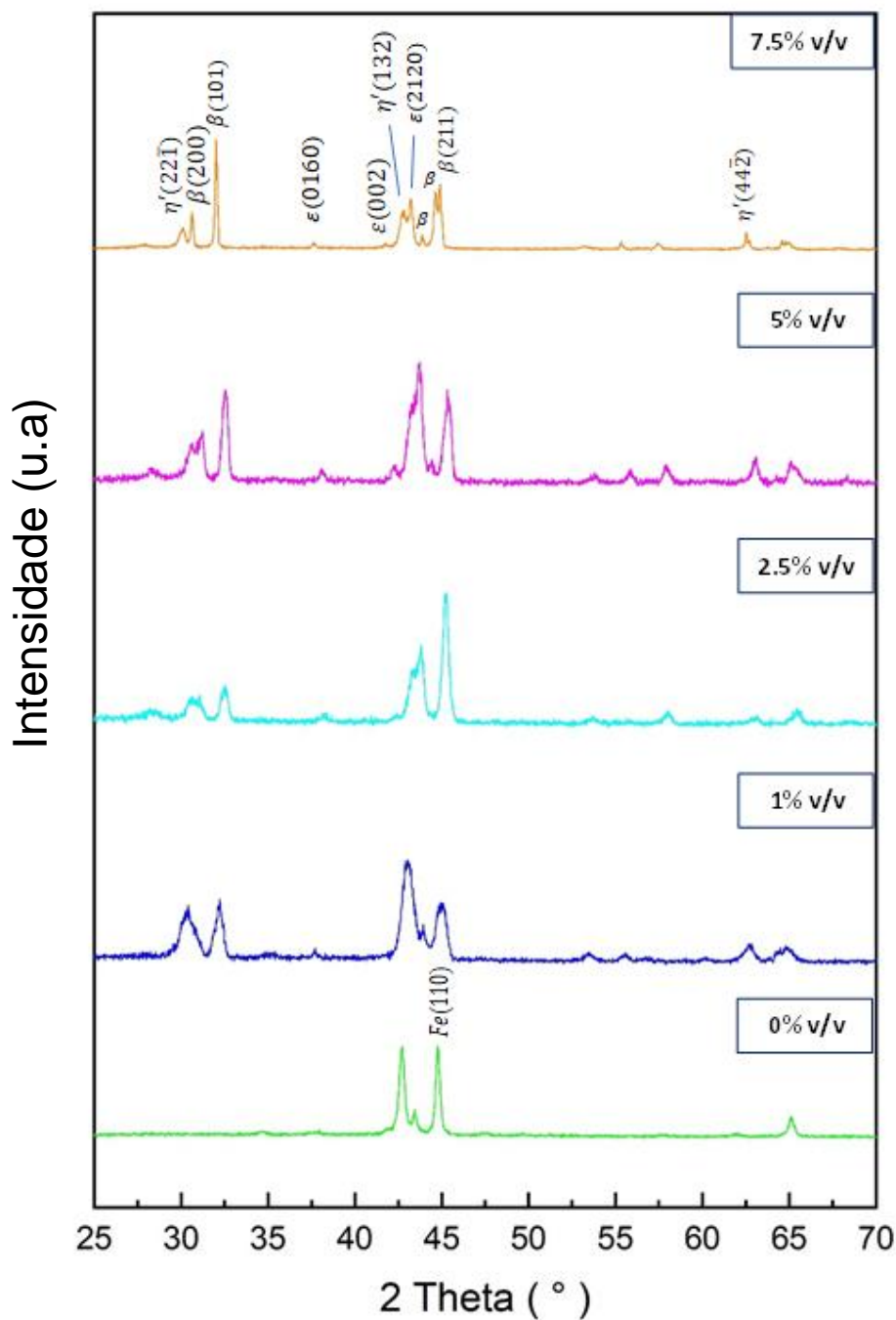


Figura 20 - Padrões de DRX dos revestimentos obtidos na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (CNC). Onde: (a) 0 % v/v; (b) 1,0 % v/v; (c) 2,5 % v/v; (d) 5,0 % v/v; e (e) 7,5 % v/v de partículas de CNC. Os padrões de DRX correspondem aos compostos intermetálicos (IMC) ortorrômbico  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn (PDF n°

00-001-1240) e monoclinico  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (PDF n° 00-045-1488), às fases metálicas tetragonais  $\beta$ -Sn (PDF n° 00-004-0673) e ao substrato de Fe (PDF n° 01-085-1410).

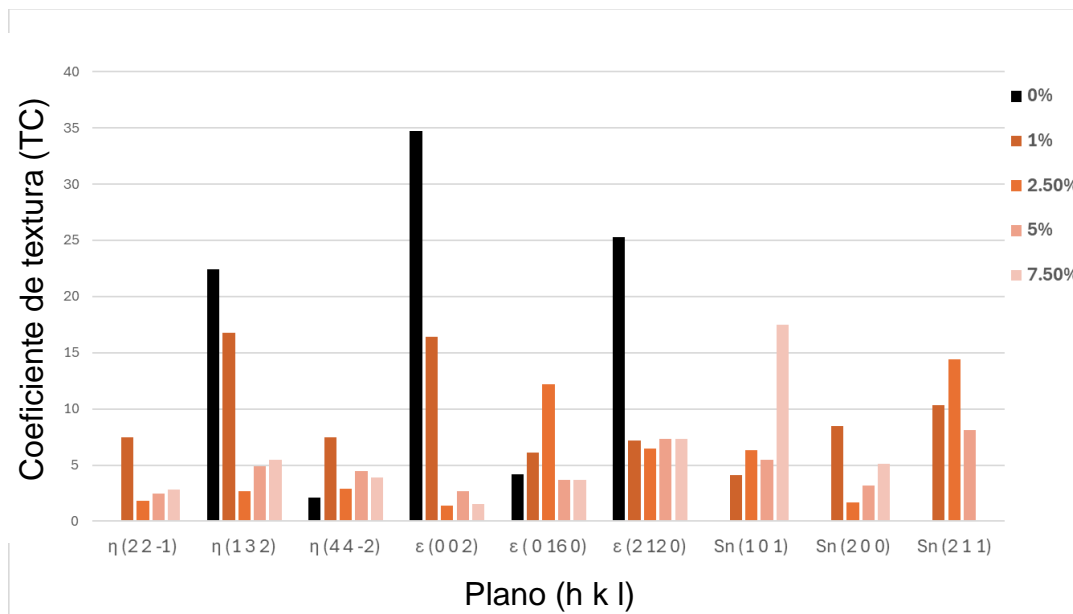


Figura 21 - Coeficiente de textura (TC) do revestimento de Cu-Sn obtido na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (CNC). Onde:  $\eta$  e  $\epsilon$  correspondem, respectivamente, a  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn e  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

Em relação aos revestimentos de Cu-Sn contendo CNC, no revestimento obtido com a adição de 1,0 % v/v de CNC, observa-se uma maior presença da fase  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, mais rica em Sn, em comparação com os demais revestimentos. É importante analisar o efeito da adição de CNC na presença dos planos cristalográficos da fase de Sn, uma vez que planos com menor energia tendem a favorecer a resistência à corrosão do revestimento de Cu-Sn (Eckold et al., 2015; Eckold, Niewa e Hügel, 2014). Os planos presentes na fase de Sn observados na Figura 18 exibem a seguinte ordem crescente de energia livre: (200) < (211) < (101) (Eckold *et al.*, 2015).

No revestimento obtido com a adição de 1 % v/v de CNC, há uma maior presença de grãos de Sn preferencialmente orientados para o plano de baixa energia (200), em comparação com os outros revestimentos. Esse plano apresenta menor energia livre do que os planos (101) e (211), o que resulta em uma textura mais intensa ao longo do plano (200) e, conseqüentemente, maior resistência à corrosão (Eckold, Niewa e Hügel, 2014).

No revestimento obtido com a adição de 2,5 % v/v de CNC, há uma maior presença de grãos de Sn orientados preferencialmente para o plano de baixa energia (211). Por outro lado, no revestimento obtido com a adição de 7,5 % v/v de CNC, observa-se uma predominância de grãos de Sn orientados para o plano (101), que, por apresentar maior energia livre, é mais suscetível à corrosão.

O tamanho dos cristalitos e a microdeformação presentes no revestimento de Cu-Sn obtido com diferentes concentrações de CNC estão listados na Tabela 8. Esses parâmetros foram obtidos a partir dos padrões de DRX (Figura 21), considerando os picos na região de  $2\theta$  entre  $30^\circ$  e  $50^\circ$ . Os resultados da Tabela 8 mostram que a adição de CNC reduz o tamanho médio dos cristalitos até a concentração de 2,5 % v/v, aumentando a partir dessa concentração.

Tabela 8 - Tamanho médio dos cristalitos de Cu-Sn e microdeformação na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (% v/v).

| Concentração de<br>CNC<br>(%v/v) | Tamanho médio de<br>cristalito<br>(nm) | Microdeformação<br>( $\epsilon$ ) |
|----------------------------------|--|-----------------------------------|
| 0                                | 23.54                                  | 0.0060                            |
| 1                                | 12.62                                  | 0.0038                            |
| 2.5                              | 11.93                                  | 0.0031                            |
| 5                                | 23.32                                  | 0.0071                            |
| 7.5                              | 26.90                                  | 0.0094                            |

A redução do tamanho dos cristalitos com a adição de CNC pode estar relacionada ao papel desses nanocristais como sítios de nucleação heterogêneos, o que aumenta a taxa de nucleação dos cristalitos, retardando seu crescimento. Além disso, o CNC atua como uma barreira ao crescimento cristalino, favorecendo a redução do tamanho dos cristalitos. No entanto, o aumento da concentração de nanocristais, a partir de 2,5 % v/v, provavelmente favorece a aglomeração, aumentando assim a distância entre os sítios de nucleação, o que permite um maior crescimento dos cristalitos.

Os cristalitos correspondem aos cristais individuais contidos em um grão, enquanto o grão corresponde à região na qual os cristalitos estão orientados na mesma



direção. No entanto, a redução do tamanho dos cristalitos está geralmente associada ao refino dos grãos. O refino dos grãos do revestimento é um efeito desejável na maioria das aplicações em que o revestimento é utilizado, pois geralmente favorece o aumento da dureza do revestimento e também resulta em uma distribuição de corrente mais uniforme, o que melhora a resistência à corrosão (Karimi Azar, Shooshtari Gugtapeh e Rezaei, 2020; Low, Wills e Walsh, 2006; Oliveira Junior *et al.*, 2024).

A literatura fornece poucas informações sobre o efeito da adição de nanopartículas no tamanho dos cristalitos do revestimento de Cu-Sn. Foi relatado que a adição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> aumenta ligeiramente o tamanho dos cristalitos do revestimento de Cu-Sn. Esse efeito é atribuído ao aumento do número de defeitos estruturais devido à adição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Kharitonov *et al.*, 2021).

No entanto, também foi constatado para revestimentos contendo Sn, como o revestimento de Sn-Cu e o revestimento de Sn, que a adição de nanopartículas de SiC e óxido de grafeno, respectivamente, diminui o tamanho médio dos cristalitos do revestimento em comparação com a ausência do aditivo (Chu, Zhang e An, 2013; Gupta e Srivastava, 2019), aumento do tamanho dos cristalitos do revestimento de Cu-Sn com a adição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pode estar relacionado à ocorrência de alta aglomeração dessas nanopartículas. Por outro lado, foi constatado que, na presença de um surfactante que inibe a aglomeração de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, a adição dessas nanopartículas diminui o tamanho dos cristalitos do revestimento de Zn (Frade *et al.*, 2010).

Os resultados listados na Tabela 8 também mostram que a adição de CNC até um teor de 2,5 % v/v reduz a microdeformação, mas em concentrações mais altas há um aumento da microdeformação em comparação com a ausência de nanocristais. Diversos estudos relataram que a adição de nanopartículas reduz o tamanho dos cristalitos, mas aumenta a microdeformação. Esse comportamento foi observado em relação à adição de nanopartículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no revestimento de Ni-W (Xing *et al.*, 2020), nanotubos de carbono em revestimento de Ni (DanesHVar-Fatah e Nasirpouri, 2014), e nanopartículas de Ti em revestimento de Ni (Zhao *et al.*, 2015). O aumento da microdeformação é atribuído ao desajuste entre as nanopartículas e a matriz, o que causa tensão entre essas duas fases (DanesHVar-Fatah e Nasirpouri, 2014). Por outro lado, verificou-se que a adição de nanopartículas de grafeno ao revestimento de Ni-Co reduz a microdeformação

do revestimento, sem alterar significativamente o tamanho dos cristalitos (Akbarpour, Gharibi Asl e Rashedi, 2023).

No presente trabalho, o aumento da microdeformação a partir da concentração de 2,5 % v/v pode estar relacionado ao aumento da tensão causada pela incorporação de nanocristais de algodão. No entanto, quando esses nanocristais são adicionados até uma concentração de 2,5 % v/v, a microdeformação diminui em vez de aumentar. Uma possível explicação para esse comportamento pode estar relacionada ao efeito dos nanocristais de algodão sobre os defeitos da rede cristalina presentes no cristal. A redução dos defeitos da rede tende a reduzir a microdeformação. Além disso, o refino dos grãos melhora a orientação dos cristalitos da matriz, o que contribui para a redução da microdeformação do revestimento (DanesHVar-Fatah e Nasirpour, 2014).

Portanto, é possível que a adição de CNC até uma concentração de 2,5 % v/v promova a redução desses defeitos e aumente o refino dos grãos a um nível suficiente para superar o efeito do desajuste entre esses nanocristais e a matriz metálica, resultando em uma diminuição da microdeformação. No entanto, com o aumento do teor de CNC acima de 2,5 % v/v, deve ocorrer a aglomeração dos nanocristais, o que resulta no fortalecimento do desajuste entre as fases do nanocompósito, prevalecendo o efeito do aumento da tensão causada pela adição desses nanocristais.

O aumento da microdeformação do revestimento é geralmente indesejável, pois pode promover a formação de trincas que deterioram a resistência à corrosão do revestimento (Montero-Ocampo e Veleza, 2002). No entanto, conforme pode ser observado nas micrografias de MEV (Figura 16), a presença de trincas não aumenta nas amostras contendo teor de CNC superior a 2,5 % v/v.

#### **4.4. Eficiência de Corrente**

O efeito da adição de CNC na eficiência de deposição do revestimento de Cu-Sn foi avaliado por meio da obtenção da eficiência de corrente (CE). A Tabela 9 apresenta os valores de CE obtidos na ausência e presença de diferentes teores de CNC, bem como os valores correspondentes de energia consumida no processo de eletrodeposição. Os resultados mostram que a CE do revestimento de Cu-Sn aumenta com a adição de CNC

até uma concentração de 2,5 % v/v, começando a diminuir com o aumento da concentração de partículas. Para uma concentração de 7,5 % v/v, a CE é menor em comparação com o revestimento puro.

Tabela 9 Eficiência de corrente e energia consumida durante o processo de eletrodeposição do revestimento de Cu-Sn na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (CNC).

| Concentração<br>de CNC<br>(% v/v) | Eficiência<br>(Max.) | Eficiência<br>(Min) | Eficiência<br>(Média) | Consumo<br>de Energia<br>(Max.) | Consumo<br>de<br>Energia<br>(Min) |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
|                                   | %                    |                     |                       | KWh/ton                         |                                   |
| 0                                 | 80.10%               | 73.90%              | 77.00%                | 103.664                         | 95.54                             |
| 1                                 | 92.70%               | 86.40%              | 89.60%                | 64.459                          | 69.15                             |
| 2.5                               | 97.40%               | 92.70%              | 95.10%                | 65.826                          | 69.17                             |
| 5                                 | 73.90%               | 69.10%              | 71.50%                | 95.858                          | 89.732                            |
| 7.5                               | 73.00%               | 65.90%              | 69.50%                | 81.929                          | 90.756                            |

Foi relatado uma eficiência de corrente entre 92% e 95% para a deposição de Cu-Sn em eletrólito de ácido metanossulfônico (Walsh e Low, 2016), o que é semelhante à eficiência de corrente (CE) encontrada com a adição de 1,0 % v/v e 2,5 % v/v de CNC. Os resultados da Tabela 9 indicam uma redução no consumo de energia de pelo menos 25% correspondente à adição de 1 % v/v e 2,5 % v/v no banho de deposição.

O efeito dos parâmetros de deposição na eficiência de corrente do processo de eletrodeposição do revestimento de Cu-Sn já foi reportado anteriormente (Zhou *et al.*, 2022b). No entanto, o efeito da adição de nanopartículas sobre a CE do Cu-Sn ainda não está claramente definido, apesar da importância do consumo de energia no processo de eletrodeposição em escala industrial.

A eficiência de deposição do processo de eletrodeposição está geralmente relacionada à condutividade elétrica do banho de deposição e à reação de evolução de hidrogênio. Durante o processo de eletrodeposição de Cu-Sn, ocorre a redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$ , reações que dependem do transporte dessas espécies da solução para a

superfície do eletrodo. Além das reações de redução, a reação de evolução de hidrogênio também ocorre durante o processo de eletrodeposição. Portanto, uma reação de evolução de hidrogênio mais intensa implica em um maior consumo da densidade de corrente, resultando em uma menor CE.

A Tabela 10 apresenta os valores de condutividade dos banhos de deposição na ausência e na presença de diferentes teores de nanocristais de algodão (CNC). Os resultados mostram que a adição de nanocristais de algodão não afeta significativamente a condutividade elétrica do banho de deposição, o que indica que a adição desses nanocristais não deve interferir no transporte de íons metálicos para a interface cátodo/solução e, conseqüentemente, não deve impactar a eficiência de corrente (CE).

Tabela 10 - Valores de condutividade dos banhos de eletrodeposição de Cu-Sn na ausência e presença de diferentes concentrações de nanocristais de algodão (CNC).

| Concentração de CNC<br>(% v/v) | Conductividade<br>(mS/cm) |
|--------------------------------|---------------------------|
| 0                              | 121.4                     |
| 1                              | 122.0                     |
| 2.5                            | 122.2                     |
| 5                              | 122.6                     |
| 7.5                            | 123.1                     |

É possível que o aumento da eficiência de corrente (CE) com a adição de CNC até 2,5 % v/v esteja relacionado à redução da evolução de hidrogênio. Considerando que os defeitos presentes no revestimento atuam como sítios de adsorção de hidrogênio, a redução desses defeitos pode, portanto, inibir a reação de evolução de hidrogênio e, conseqüentemente, aumentar a CE (Vlasa *et al.*, 2010). Conforme observado nas Figuras 12 e 13, a adição de CNC até o teor de 2,5 % v/v torna a superfície do revestimento mais compacta, reduzindo a presença de defeitos, o que pode ter favorecido a diminuição da evolução de hidrogênio.

Também é possível que um filme de íons metálicos se forme ao redor dos nanocristais, o que pode favorecer o transporte de íons metálicos em direção à superfície do cátodo, acelerando o processo de redução (Sudhakar e Venkatesha, 2013).

A redução da CE com o aumento da concentração de CNC acima de 2,5 % v/v pode estar relacionada ao aumento do nível de aglomeração dos nanocristais, o que dificulta o preenchimento de defeitos. Além disso, é possível que a adição de 5 % v/v e, especialmente, 7,5 % v/v de CNC cause distorções na estrutura cristalina do revestimento, resultando em um aumento dos defeitos e, assim, favorecendo a adsorção de hidrogênio.

#### **4.5. Efeito dos Nanocristais de Algodão (CNC) na Molhabilidade do Revestimento de Cu-Sn**

A Figura 22 apresenta os resultados do efeito da adição de CNC no ângulo de contato do revestimento de Cu-Sn. Esses resultados mostram que o efeito depende da concentração de nanocristais, com um aumento do ângulo de contato até uma concentração de 5 % v/v, sendo o valor máximo observado para 2,5 % v/v. No entanto, com a adição de 7,5 % v/v de CNC, o valor do ângulo de contato é semelhante ao do revestimento puro. O aumento do ângulo de contato (CA) indica uma melhoria na hidrofobicidade da superfície do revestimento. Superfícies com CA superior a 100° são consideradas hidrofóbicas (Feng *et al.*, 2014), enquanto o revestimento obtido com a adição de 2,5 % v/v, que apresenta um CA superior a 120°, é considerado altamente hidrofóbico (Nakajima, 2011).

A hidrofobicidade de uma superfície pode estar relacionada a diversos fatores que afetam a molhabilidade (adesão do líquido na superfície sólida), como a rugosidade da superfície, a energia superficial e a composição química (Nakajima, 2011). Baixa energia superficial e maior rugosidade tendem a favorecer a hidrofobicidade (Feng *et al.*, 2014). Superfícies mais rugosas favorecem a presença de ar preso em sulcos, aumentando a repelência à água, o que resulta em um maior CA (Lee, Wang e Han, 2009).

A composição química do revestimento afeta as ligações químicas entre o líquido e o sólido, bem como o mecanismo de adsorção do líquido pelo sólido. A presença de heteroátomos com alta eletronegatividade na superfície, como o oxigênio, tende a

favorecer o caráter hidrofóbico. As partículas de CNC contêm uma grande quantidade do grupo funcional OCH (Santana, 2016); portanto, é possível que, devido à presença de oxigênio contido nos nanocristais, o caráter hidrofóbico da superfície do revestimento seja aumentado.

Conforme observado no item 4.1, a rugosidade diminui com a adição de CNC, o que, teoricamente, favoreceria a diminuição do CA. No entanto, os resultados obtidos no presente trabalho mostram que o efeito do aumento da presença de compostos com alta hidrofobicidade contidos no CNC pode ter prevalecido, resultando no aumento do CA com a adição dos nanocristais. A redução do CA após a adição de 2,5 % v/v de CNC pode ser atribuída à aglomeração dos nanocristais, o que tende a reduzir a eficiência do efeito hidrofóbico.

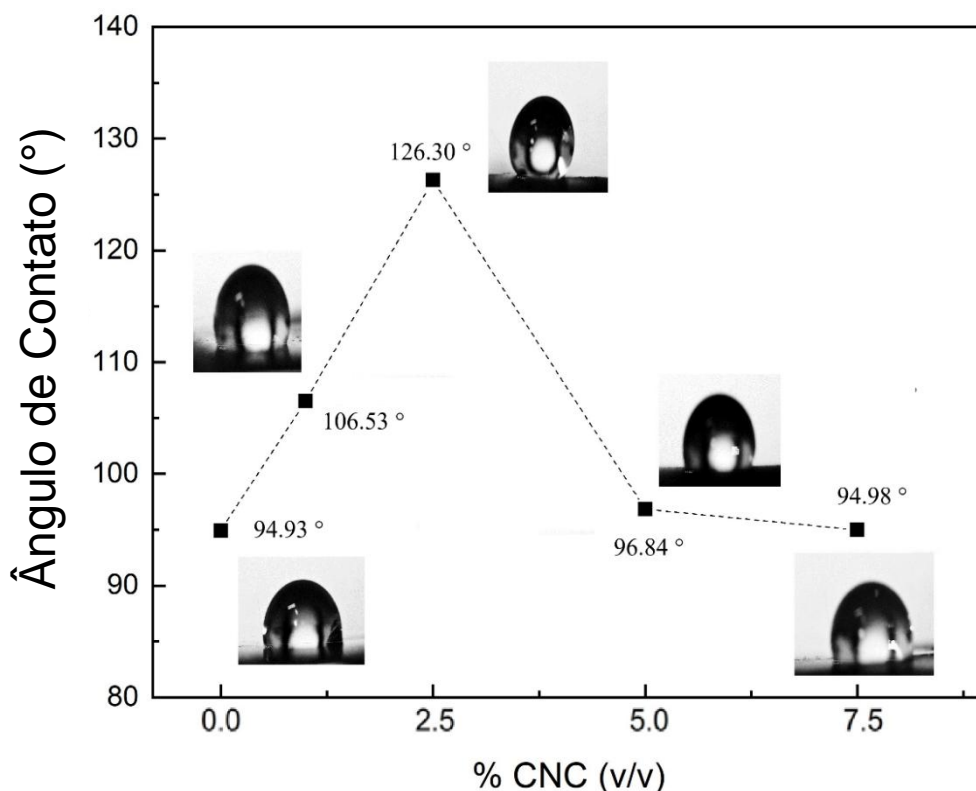


Figura 22 - Ângulo de contato dos revestimentos de Cu-Sn na ausência e presença de 1% v/v, 2,5% v/v, 5,0% v/v e 7,5% v/v de nanocristais de algodão (CNC).

Os resultados experimentais sugerem que a superfície hidrofóbica do filme fino de Cu-Sn com 32,6% em peso de Sn, com um ângulo de contato de 106°, pode ser

potencialmente usada como um revestimento atrativo para aplicação de refletor solar sob condições de poeira e umidade (Alex *et al.*, 2016). Portanto, é possível que o revestimento de Cu-Sn obtido na presença de 2,5% v/v de CNC com um ângulo de contato de 120,30° tenha potencial para ser usado como uma aplicação de refletor solar sob condições de poeira e umidade.

#### **4.6. Efeito da adição de nanocristal de algodão (CNC) na resistência à corrosão do revestimento Cu-Sn**

A avaliação da resistência à corrosão de revestimentos Cu-Sn com diferentes concentrações de CNC em 3,5% em peso de NaCl foi investigada por testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica (Figura 23 e Tabela 11) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (Figura 24 e Tabela 12).

As curvas de polarização potenciodinâmica na Figura 23 mostram uma diminuição na densidade de corrente da região anódica com a adição de CNC, o que indica um aumento na resistência à corrosão. Este efeito é mais significativo na curva para o revestimento obtido com a adição de 1% v/v de CNC.

As curvas de polarização potenciodinâmica na Figura 23 mostram uma diminuição na densidade de corrente na região anódica com a adição de CNC, indicando um aumento na resistência à corrosão. Esse efeito é mais pronunciado na curva do revestimento obtido com 1% v/v de CNC. Durante a polarização em direção ao ânodo, a densidade de corrente não aumenta continuamente com o aumento do potencial, indicando o início da formação de um filme passivo que cobre parcialmente a superfície do revestimento. A menor densidade de corrente observada nas amostras contendo CNC indica que a presença desses nanocristais melhora a capacidade protetora do filme passivo, especialmente com a adição de 1% v/v.

As curvas de polarização potenciodinâmica, apresentadas na Figura 23, fornecem informações diretas sobre o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) dos revestimentos de Cu-Sn para amostras sem e com diferentes teores de partículas de CNC. É evidente que todas as amostras contendo o aditivo CNC apresentam valores de  $E_{corr}$  deslocados para uma direção mais positiva, indicando um comportamento mais nobre dos revestimentos com o aditivo em comparação com aqueles sem o aditivo.

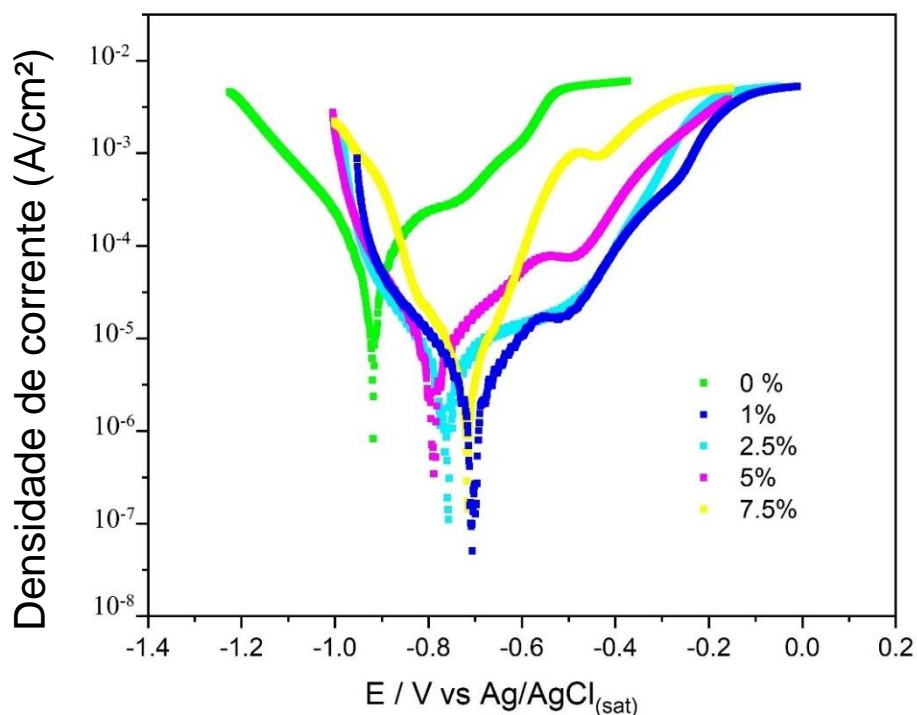


Figura 23 - Curvas de polarização potenciodinâmica em uma solução de NaCl a 3,5% em peso para revestimentos de Cu-Sn obtidos na ausência e presença de diferentes concentrações de partículas de CNC (%v/v).

Embora valores mais elevados de  $E_{corr}$  frequentemente sugiram maior resistência à corrosão, é importante observar que valores mais altos de  $E_{corr}$  nem sempre preveem uma menor taxa de corrosão. Os valores de  $E_{corr}$  indicam apenas o estado do metal em corrosão, enquanto fenômenos cinéticos, como o crescimento de produtos de corrosão em camadas compactas na superfície, podem reduzir a taxa de corrosão local. Esse processo pode tornar o metal corroído mais resistente à corrosão subsequente. Tais fenômenos destacam uma limitação significativa do uso de valores isolados de  $E_{corr}$  para avaliar a resistência à corrosão (Yang *et al.*, 2021).

A Figura 23 e os resultados obtidos, listados na Tabela 11, mostram que a adição de CNC desloca a densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) para valores mais baixos, enquanto a resistência de polarização ( $R_p$ ) e o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) se deslocam para valores mais altos, reduzindo assim a taxa de corrosão. Esse efeito é mais significativo com a adição de 1% v/v de CNC.

Para obter mais informações sobre o efeito da adição de CNC nas características e na cinética dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface entre os



revestimentos de Cu-Sn e o meio corrosivo, foram realizadas medições de EIS. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica eletroquímica complementar poderosa para avaliar a resistência à corrosão, fornecendo informações valiosas sobre eventos cinéticos associados ao processo de corrosão de uma superfície metálica em condições específicas de corrosão.

Neste estudo, o comportamento de corrosão de revestimentos eletrodepositados de Cu-Sn com diferentes teores de CNC foi investigado em uma solução de NaCl a 3,5% em peso à temperatura ambiente. A Figura 24 compara os espectros de EIS dos revestimentos de Cu-Sn com diferentes teores de CNC, onde a Figura 24-a mostra o diagrama de Nyquist e a Figura 24-b exibe o diagrama de fase de Bode.

O diagrama de Nyquist na Figura 24-a mostra um semicírculo capacitivo em altas frequências, o que é um comportamento típico para revestimentos de Cu-Sn imersos em eletrólito de NaCl (Osório *et al.*, 2012, 2014; State *et al.*, 2024). Um diâmetro maior do semicírculo está associado a uma maior resistência de polarização, indicando maior proteção contra a corrosão. É evidente que o diâmetro do semicírculo capacitivo varia com o teor de CNC incorporado ao revestimento de Cu-Sn, implicando diferentes níveis de resistência à corrosão para cada amostra. Entre os revestimentos, a amostra com 1% v/v de CNC apresentou o maior diâmetro do semicírculo, indicando a maior resistência à corrosão.

Tabela 11 Valores de Potencial de Corrosão ( $E_{corr}$ ), Densidade de Corrente de Corrosão ( $I_{corr}$ ) e Resistência de Polarização ( $R_p$ ) dos Depósitos de Cu-Sn

| Concentração de<br>CNC | $E_{corr}$<br>(Max.)           | $E_{corr}$<br>(Min) | $E_{corr}$<br>(Médio) | $I_{corr}$<br>(Max.)  | $I_{corr}$<br>(Min)   | $I_{corr}$ (Médio)    | $R_p$ (Max.)              | $R_p$ (Min) | $R_p$ (Médio) |
|------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|-------------|---------------|
| (% v/v)                | V vs Ag/AgCl <sub>(sat.)</sub> |                     |                       | A/cm <sup>2</sup>     |                       |                       | $\Omega$ .cm <sup>2</sup> |             |               |
| 0                      | -0.917                         | -0.906              | -0.911                | $1.82 \times 10^{-5}$ | $9.07 \times 10^{-6}$ | $1.36 \times 10^{-5}$ | 407                       | 305         | 356           |
| 1                      | -0.718                         | -0.705              | -0.711                | $2.60 \times 10^{-6}$ | $1.82 \times 10^{-6}$ | $2.21 \times 10^{-6}$ | 1433                      | 1001        | 1217          |
| 2.5                    | -0.768                         | -0.759              | -0.763                | $4.20 \times 10^{-6}$ | $3.30 \times 10^{-6}$ | $3.75 \times 10^{-6}$ | 911                       | 747         | 829           |
| 5                      | -0.806                         | -0.772              | -0.789                | $8.80 \times 10^{-6}$ | $7.70 \times 10^{-6}$ | $8.25 \times 10^{-6}$ | 530                       | 489         | 510           |
| 7.5                    | -0.715                         | -0.709              | -0.712                | $6.30 \times 10^{-6}$ | $5.90 \times 10^{-6}$ | $6.10 \times 10^{-6}$ | 680                       | 640         | 660           |

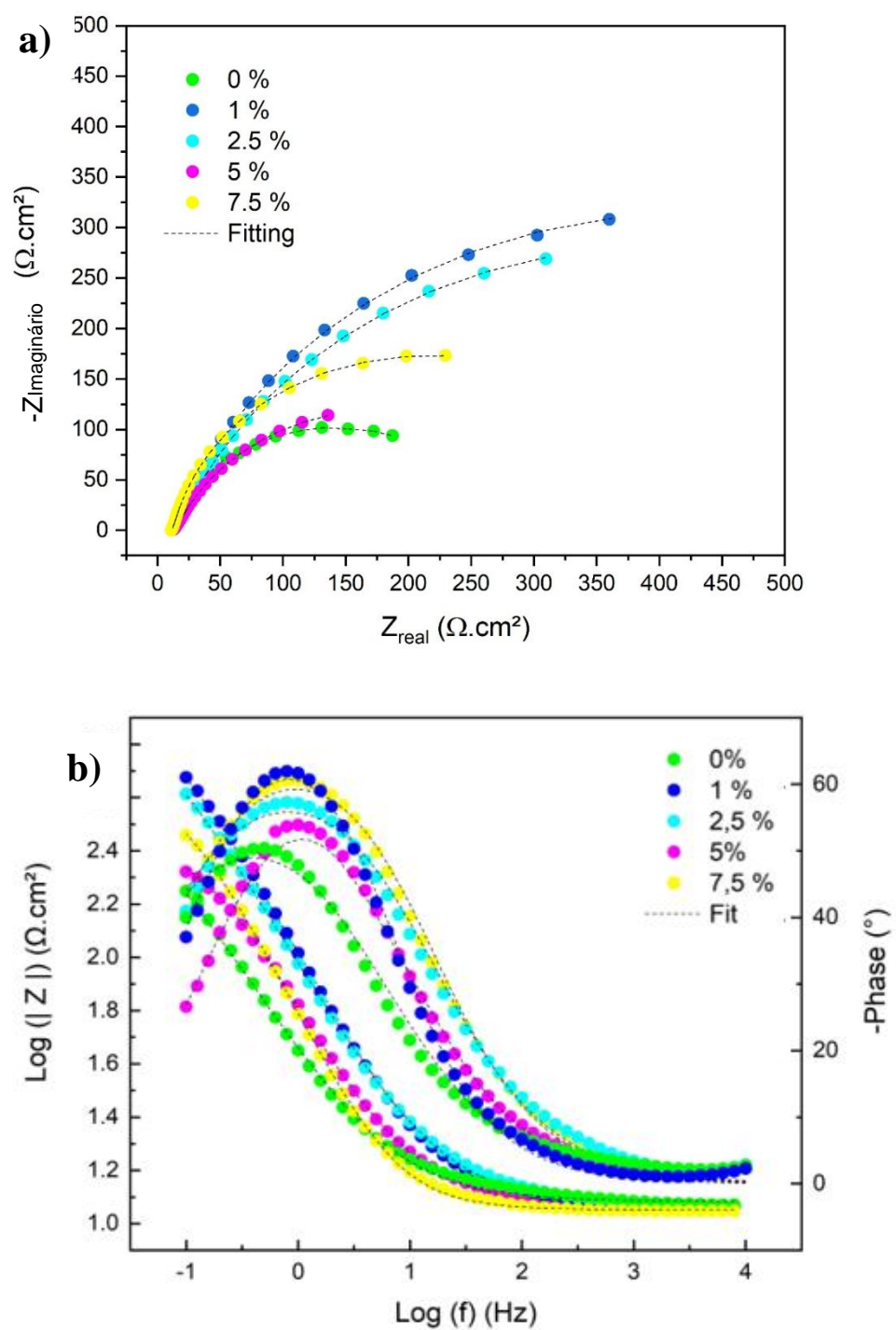


Figura 24 - Diagrama de Nyquist (a) e Diagrama de Fase de Bode (b) correspondentes aos testes de EIS para revestimentos de Cu-Sn obtidos na ausência e presença de diferentes concentrações de partículas de CNC (% v/v) imersos em solução de NaCl a 3,5% p.

Em investigações sobre o desempenho à corrosão de revestimentos de superfície imersos em solução de NaCl, o diagrama de fase de Bode é tradicionalmente analisado com base em três regiões distintas (Gupta e Srivastava, 2021, 2022; Osório *et al.*, 2012, 2014; State *et al.*, 2024). A primeira região é a de baixa frequência, abaixo de  $10^{-1}$  Hz, onde  $|Z|$  representa a resistência de polarização da superfície. Valores mais altos de  $|Z|$  nessa região indicam revestimentos com maior resistência à corrosão.

A segunda região corresponde à faixa de média frequência, de  $10^{-1}$  Hz a  $10^3$  Hz. Nessa faixa, o ângulo de fase ( $\theta$ ) está associado às características da dupla camada. Ângulos de fase máximos mais elevados sugerem uma superfície de revestimento mais homogênea e compacta (Gupta e Srivastava, 2021).

A terceira região é a de alta frequência, acima de  $10^3$  Hz. Nessa região, ângulos de fase baixos, próximos de  $0^\circ$ , e valores baixos de  $|Z|$  indicam uma resposta resistiva típica. A propriedade resistiva da solução eletrolítica é caracterizada aqui, e os valores de impedância obtidos correspondem à resistência da solução ( $R_s$ ).

O diagrama de fase de Bode comparativo dos revestimentos de Cu-Sn, com e sem diferentes teores do aditivo CNC, é representado na Figura 24-b. O gráfico de fase mostra um formato semelhante para todas as concentrações de CNC investigadas, com um único laço uniforme, sugerindo que o mecanismo de corrosão é controlado por uma única etapa de transferência de carga.

O maior ângulo de fase máximo ( $\theta_{\max}$ ) de  $61,25^\circ$  corresponde aos revestimentos com 1% v/v de CNC, indicando a maior uniformidade superficial para esse revestimento em comparação com os demais. Em contraste, o menor ângulo de fase máximo de  $50,32^\circ$  foi observado em revestimentos sem aditivos, destacando que a presença de CNC reduziu os defeitos superficiais em todas as concentrações investigadas.

O diagrama de fase de Bode (Figura 24-b) também ilustra o comportamento de  $|Z|$  em baixas frequências para revestimentos com e sem aditivos de CNC. Comparando-se os valores de  $|Z|$  em uma frequência fixa de  $10^{-1}$  Hz ( $|Z|_{0.1}$ ), é evidente que os revestimentos com 1% v/v de CNC apresentam o maior valor de  $|Z|_{0.1}$ . Esse resultado indica que os revestimentos com 1% v/v de CNC possuem a maior resistência à corrosão

e a menor taxa de corrosão em comparação com os revestimentos de Cu-Sn sem aditivos e aqueles com concentrações mais altas de CNC.

O processo de corrosão começa quando a superfície do metal entra em contato com um meio corrosivo (eletrolito). Uma série de reações ocorre então, em etapas eletroquímicas que levam à oxidação, caracterizando o mecanismo de corrosão. Com base nos dados de EIS obtidos, o mecanismo de corrosão pode ser modelado usando um circuito elétrico equivalente (CEE), em que cada elemento físico do circuito corresponde a uma etapa eletroquímica do mecanismo de corrosão.

O mecanismo de corrosão dos revestimentos de Cu-Sn imersos em soluções de NaCl geralmente envolve duas barreiras. A primeira barreira corresponde à presença de uma camada porosa de produtos de corrosão, associada à dupla camada formada na interface entre essa camada e o eletrólito. A segunda barreira está associada à resistência à transferência de carga na interface entre a superfície do revestimento e o eletrólito, também ligada à dupla camada nessa interface (Osório *et al.*, 2012, 2014; State *et al.*, 2024).

Em relação ao mecanismo de corrosão descrito acima, o circuito elétrico equivalente complexo (CEE) usado para o ajuste dos dados está ilustrado na Figura 25. O circuito é composto por um resistor representando a resistência do eletrólito ( $R_s$ ) em série com uma combinação de  $R_1/CPE1$ , que corresponde às propriedades resistivas e capacitivas da camada porosa. Esse conjunto está ainda conectado em série com outra combinação de  $R_2/CPE2$ , representando as propriedades resistivas e capacitivas da camada de barreira.

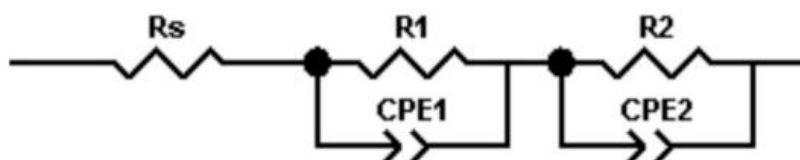


Figura 25 - O Circuito Elétrico Equivalente (CEE) Complexo Utilizado para o Ajuste dos Dados Experimentais de EIS dos Revestimentos de Cu-Sn Imersos em Solução de NaCl a 3,5% m

O capacitor ideal foi substituído por um elemento de fase constante (CPE) para representar a natureza capacitiva não ideal da dupla camada. O comportamento capacitivo não ideal resulta de inhomogeneidades da superfície, como defeitos, rugosidade, porosidade e impurezas.

A impedância de um CPE( $Z_{CPE}$ ) é dada pela seguinte equação:

$$Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)^\alpha]^{-1}$$

onde  $Y_0$  significa a admitância relacionada ao CPE, com dimensões of  $S.s^\alpha/cm^2$ ,  $j$  representa o numero imaginário ( $j^2 = -1$ ),  $\omega$  é a frequência angular, e o parâmetro  $\alpha$  quantifica o comportamento de idealidade do capacitor, para  $\alpha = 1$ , o se comporta como capacitor ideal; para  $\alpha = 0$ , o CPE se comporta como um resistor ideal, e para  $\alpha = -1$ , o CPE se comporta como um indutor.

Um ajuste confiável do Circuito Elétrico Equivalente (CEE) para descrever os dados experimentais de EIS foi baseada em uma revisão abrangente da literatura e na adoção de três parâmetros importantes:

- (i) garantir significado físico para cada elemento do circuito no sistema estudado,
- (ii) utilizar o número mínimo de elementos no circuito, e
- (iii) atingir baixos valores de  $\chi^2$  ( $\chi^2 \leq 10^{-3}$ ), assegurando um ajuste de alta qualidade.

A Tabela 12 lista os valores dos elementos do circuito obtidos a partir da modelagem do CEE dos dados de EIS em função da concentração de CNC (% v/v) incorporada nos revestimentos de Cu-Sn. Esses valores representam a média dos parâmetros dos dados de EIS obtidos em triplicata. É notável que foram alcançados baixos valores de  $\chi^2$ , garantindo resultados satisfatórios com um ajuste do CEE de alta qualidade.

A resistência à corrosão ( $R_t$ ) é considerada a soma de  $R_1 + R_2$ , onde  $R_2$  representa a resistência à transferência de elétrons da superfície metálica do revestimento e  $R_1$  a resistência da primeira camada de barreira formada quando os revestimentos de Cu-Sn são imersos em solução de NaCl (Gupta e Srivastava, 2019; Kasach *et al.*, 2020). Assim, quanto maior o valor de  $R_t$ , maior será a resistência à corrosão.

Entre os revestimentos estudados, os valores de  $R_1$  e  $R_2$  aumentaram para todas as concentrações de CNC incorporadas aos revestimentos de Cu-Sn, sugerindo uma

melhoria nas propriedades de resistência à corrosão dos revestimentos com CNC incorporado, em comparação com os revestimentos sem CNC.

Tabela 12 - Parâmetros Eletroquímicos Ajustados a Partir dos Dados Experimentais de EIS das Amostras de Revestimento de Cu-Sn em Solução de NaCl a 3,5% m .

| CNC     | R <sub>s</sub>    | CPE <sub>1</sub>                                    |       | R <sub>1</sub>    | CPE <sub>2</sub>                                    |       | R <sub>2</sub>    | R <sub>t</sub> <sup>*</sup> | χ <sup>2</sup>          |
|---------|-------------------|---|-------|-------------------|---|-------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|
| (% v/v) | Ω.cm <sup>2</sup> | Y <sub>0</sub> (S.s <sup>α</sup> /cm <sup>2</sup> ) | α     | Ω.cm <sup>2</sup> | Y <sub>0</sub> (S.s <sup>α</sup> /cm <sup>2</sup> ) | α     | Ω.cm <sup>2</sup> | Ω.cm <sup>2</sup>           |                         |
| 0       | 11.3              | 4.59 x 10 <sup>-3</sup>                             | 0.931 | 143               | 1.63 x 10 <sup>-2</sup>                             | 0.588 | 275               | 418                         | 9.95 x 10 <sup>-4</sup> |
| 1       | 11.0              | 2.25 x 10 <sup>-3</sup>                             | 0.838 | 786               | 6.39 x 10 <sup>-2</sup>                             | 0.337 | 795               | 1581                        | 8.27 x 10 <sup>-4</sup> |
| 2.5     | 11.1              | 2.75 x 10 <sup>-3</sup>                             | 0.816 | 706               | 3.92 x 10 <sup>-2</sup>                             | 0.383 | 720               | 1426                        | 7.96 x 10 <sup>-4</sup> |
| 5       | 10.0              | 6.47 x 10 <sup>-3</sup>                             | 0.8   | 324               | 1.12 x 10 <sup>-1</sup>                             | 0.162 | 320               | 644                         | 5.89 x 10 <sup>-4</sup> |
| 7.5     | 11.4              | 4.08 x 10 <sup>-3</sup>                             | 0.948 | 278               | 1.91 x 10 <sup>-2</sup>                             | 0.659 | 400               | 678                         | 8.33 x 10 <sup>-4</sup> |

\* A resistência total (R<sub>t</sub>) é obtida através da soma de R<sub>1</sub> com R<sub>2</sub>.

Os maiores valores de R<sub>1</sub> (786 Ω·cm<sup>2</sup>), R<sub>2</sub> (795 Ω·cm<sup>2</sup>) e R<sub>t</sub> (1581 Ω·cm<sup>2</sup>) foram observados com a adição de 1% v/v de CNC ao revestimento de Cu-Sn, que também apresentou o maior diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist, indicando a maior resistência à corrosão para a amostra com 1% v/v de CNC. Por outro lado, os menores valores de R<sub>1</sub> (143 Ω·cm<sup>2</sup>), R<sub>2</sub> (275 Ω·cm<sup>2</sup>) e R<sub>t</sub> (418 Ω·cm<sup>2</sup>) foram observados para os revestimentos sem aditivo, resultando em menor resistência à corrosão para esses revestimentos.

Os resultados obtidos a partir dos dados de EIS estão consistentes com os dados obtidos nas curvas de polarização para os revestimentos de Cu-Sn (Tabela 10), onde o revestimento com 1% v/v de CNC também apresentou a maior resistência à corrosão, exibindo o maior valor de R<sub>p</sub> (1433 Ω·cm<sup>2</sup>) e a menor taxa de corrosão (2,21 μA/cm<sup>2</sup>).

O aumento da resistência à corrosão do revestimento de Cu-Sn com a adição de CNC pode estar relacionado ao fato de que a presença desses nanocristais, por serem eletricamente neutros, resulta em uma diminuição da área ativa do revestimento, o que pode reduzir a taxa de corrosão. Além disso, o aumento da resistência à corrosão com a adição de CNC pode estar relacionado ao aumento do teor de Sn e ao efeito desses

nanocristais na morfologia, estrutura e ângulo de molhabilidade do revestimento. O efeito das nanopartículas na resistência à corrosão de revestimentos metálicos é frequentemente relacionado ao refinamento de grãos, microdeformações e rugosidade.

O aumento da resistência à corrosão com o aumento do teor de Sn foi observado em solução de NaCl a 3,5% em peso para depósitos de Cu-Sn com teor de Sn entre 29,6% e 41,4%*m* (Qian *et al.*, 2022). Esse comportamento também foi identificado em solução de ácido sulfúrico 0,1 M para depósitos de Cu-Sn com teor de Sn entre 4% e 63,5%*m* (Sürme *et al.*, 2009). No entanto, foi relatado que a resistência à corrosão de um revestimento de Cu-Sn aumenta com o aumento do teor de Sn até um limite de 63,5% em peso, mas diminui para revestimentos compostos apenas por Sn. Esse comportamento indica que deve ocorrer um efeito sinérgico entre Sn e Cu, o que favorece a resistência à corrosão do revestimento (Sürme *et al.*, 2009).

A literatura sugere que o efeito do Sn no aumento da resistência à corrosão do revestimento de Cu-Sn está relacionado à capacidade protetora do filme passivo formado na superfície do revestimento, que aumenta com o aumento do teor de Sn (Sürme *et al.*, 2009). Em solução de NaCl, a presença desse filme foi observada na liga de Cu-Sn, provavelmente composta por uma mistura complexa de compostos contendo cobre e cloreto de Sn(IV) (Souissi *et al.*, 2007). É possível que a melhoria na resistência à corrosão do Cu-Sn com a adição de CNC esteja relacionada ao aumento da capacidade protetora do filme passivo formado na superfície do revestimento, sendo esse efeito mais significativo no revestimento obtido com a adição de 1 % v/v de CNC, que apresenta um maior teor de Sn.

Tem sido regularmente relatado que a diminuição do tamanho dos grãos aumenta a resistência à corrosão de revestimentos metálicos (Bahrami, Amini e TagHVaei, 2017; Gu *et al.*, 2006; Karimi Azar, Shooshtari Gugtapeh e Rezaei, 2020; Wang *et al.*, 2006) e esse efeito está relacionado à distribuição da corrente e à capacidade protetora do filme passivo. Sugere-se que o refinamento de grãos favorece a dispersão da corrente de corrosão, atenuando, assim, a ocorrência de corrosão localizada (Gu *et al.*, 2006). Também é proposto que o refinamento de grãos resulta em uma maior densidade de sítios de nucleação no filme passivo, o que favorece a formação de um filme passivo mais protetor (Wang *et al.*, 2006). Conforme descrito anteriormente, no item 4.3, embora os



cristalitos correspondam aos cristais individuais contidos no grão, a diminuição do tamanho dos cristalitos está geralmente associada ao refinamento de grãos.

A redução do tamanho dos grãos com a adição de 1 % v/v e 2,5 % v/v de CNC, conforme observado na Tabela 6, reduz a dimensão dos cristalitos e, consequentemente, o tamanho dos grãos. Esse comportamento pode indicar que o refinamento de grãos favoreceu a resistência à corrosão, considerando que esses revestimentos são os que apresentam maior resistência à corrosão.

No entanto, os revestimentos contendo 5 % v/v e 7,5 % v/v de CNC exibem resistência à corrosão superior à do revestimento puro, embora o tamanho dos cristalitos não tenha diminuído com a adição de CNC. Esse comportamento indica, portanto, que o efeito do CNC na resistência à corrosão do Cu-Sn também depende de fatores além do tamanho dos cristalitos.

A redução da rugosidade tem sido mencionada como uma das principais causas do aumento da resistência à corrosão do revestimento com a incorporação de nanopartículas (Abdul Karim *et al.*, 2021; Borges *et al.*, 2023b; Lopes *et al.*, 2022). Com a redução da rugosidade, a superfície do revestimento torna-se mais uniforme, reduzindo, assim, a área de contato com o meio corrosivo, o que favorece a resistência à corrosão. Conforme pode ser visto na Tabela 1, a adição de CNC resulta em uma diminuição da rugosidade do revestimento de Cu-Sn, o que pode ter contribuído para o aumento da resistência à corrosão do revestimento. No entanto, embora os revestimentos contendo diferentes teores de CNC apresentem a mesma rugosidade, a resistência à corrosão é maior no revestimento obtido na presença de 1 % v/v de CNC.

Esse comportamento mostra que o efeito da composição predomina sobre o efeito da rugosidade, considerando que o revestimento obtido na presença de 1 % v/v de CNC contém um maior teor de Sn.

Em relação às fases presentes nos revestimentos, conforme visto no item 3.3, no revestimento obtido com a adição de 1 % v/v de CNC, há uma maior presença do plano atômico (200) da fase de Sn em comparação com os outros revestimentos. Considerando que esse plano possui baixa energia livre e, consequentemente, favorece a resistência à corrosão, é possível que a maior presença desse plano tenha contribuído para a maior resistência do revestimento obtido na presença de 1 % v/v de CNC em relação aos outros

revestimentos (Gupta e Srivastava, 2021; Krajaisri *et al.*, 2022). No entanto, no revestimento obtido com a adição de 2,5 % v/v de CNC, há menor presença do plano (200) da fase de Sn em relação aos outros revestimentos, embora a resistência à corrosão seja superior à dos revestimentos obtidos com a adição de 5 % v/v e 7,5 % v/v de CNC. Esse comportamento indica que outros fatores predominam sobre a presença dos planos da fase de Sn.

O aumento do ângulo de molhabilidade com a adição de partículas de CNC tende a promover a hidrofobicidade da superfície, o que favorece a resistência à corrosão do revestimento metálico. Esse comportamento é atribuído à repulsão da superfície metálica à água, favorecida pelo aumento da hidrofobicidade (Salehikahrizsangi *et al.*, 2021). Alta resistência à corrosão é obtida quando o ângulo de molhabilidade do revestimento é superior a 150°, um comportamento conhecido como superhidrofóbico (Sharma *et al.*, 2020). No entanto, foi observado que a adição de pó de casca de alho (GPP) como aditivo, embora resulte em uma diminuição do ângulo de molhabilidade do revestimento de Zn de cerca de 107,5° para 91,1° (ligeiramente hidrofílico), promove um aumento na resistência à corrosão do revestimento (Carrijo-Gonçalves *et al.*, 2024). Esse aumento na resistência à corrosão devido à adição de GPP é atribuído à redução da rugosidade, o que indica que outros fatores podem predominar em relação à hidrofobicidade na resistência à corrosão do revestimento.

A adição de CNC no revestimento de Cu-Sn resultou em um aumento do ângulo de molhabilidade e, conseqüentemente, da hidrofobicidade nos revestimentos obtidos com a adição de 1 % v/v e 2,5 % v/v de CNC, que são os que apresentam maior resistência à corrosão. No entanto, embora o aumento do ângulo de molhabilidade tenha sido maior com a adição de 2,5 % v/v de CNC (Figura 9), o revestimento obtido com a adição de 1 % v/v apresentou maior resistência à corrosão. Esse comportamento indica que o efeito do maior teor de Sn predomina no revestimento obtido com a adição de 1 % v/v de CNC.

Conforme visto no item 4.1, sugere-se que, quando expostos a uma solução de NaCl, os revestimentos hidrofóbicos, caracterizados por estruturas hierárquicas rugosas e regulares, podem aprisionar ar em defeitos da superfície (Salehikahrizsangi *et al.*, 2021). Essas bolsas de ar podem atuar como uma barreira à difusão de íons Cl<sup>-</sup>, aumentando, assim, a resistência à corrosão do revestimento (Salehikahrizsangi *et al.*, 2021).

No entanto, nos revestimentos de Cu-Sn obtidos com a adição de 1 % v/v e 2,5 % v/v de CNC, a rugosidade diminui em relação ao Cu-Sn puro. Esse comportamento indica que um possível efeito do aumento da resistência à corrosão com o aumento da hidrofobicidade pode estar relacionado à presença de oxigênio no CNC, que apresenta alta eletronegatividade e tende a favorecer o caráter hidrofóbico.

A redução significativa da resistência à corrosão do revestimento de Cu-Sn com a adição de CNC a partir de 2,5 % v/v pode estar relacionada à aglomeração de nanocristais, o que causa uma diminuição do teor de Sn no revestimento, aumento do tamanho dos grãos e das microdeformações, além da redução do ângulo de molhabilidade.

A aglomeração tende a ser favorecida pelo aumento da energia livre de superfície dos nanocristais com o aumento da concentração (Mersagh Dezfuli e Sabzi, 2019). Com o aumento do teor de CNC de 1 % v/v para 2,5 % v/v, o tamanho dos grãos, as microdeformações e a rugosidade não apresentam variação significativa, enquanto o ângulo de molhabilidade aumenta, o que demonstra que não houve aglomeração de nanocristais suficiente para afetar esses parâmetros.

Esse comportamento indica que a maior resistência à corrosão com a adição de 1 % v/v em comparação com a adição de 2,5 % v/v de CNC pode estar relacionada ao maior teor desses nanocristais no revestimento obtido com a adição de 1 % v/v. Também é possível que, com o aumento da concentração de CNC, a aglomeração dos nanocristais resulte em um aumento da distância entre eles, aumentando assim a área ativa da superfície do revestimento.

#### **4.7. Efeito da Adição de Nanocristais de Algodão (CNC) na Microdureza do Revestimento de Cu-Sn**

A Figura 26 mostra o comportamento da microdureza dos revestimentos de Cu-Sn obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de partículas de CNC. O comportamento da microdureza demonstra que a dureza do revestimento aumenta com a adição de CNC, atingindo o maior valor de microdureza com a adição de 7,5 % v/v de nanocristais.

Em trabalhos anteriores, o estudo do comportamento da microdureza de revestimentos eletrodepositados com a incorporação de nanocristais de celulose foi realizado utilizando nanocristais de algodão (Lopes *et al.*, 2022) e soja (Silva Lopes *et al.*, 2022) para revestimentos de zinco, e nanocristais de fibra de sisal para a liga de revestimento Zn-Ni (Borges *et al.*, 2023).

Para os revestimentos de Zn, verificou-se que a adição mínima de 1 % v/v de nanocristais é suficiente para reduzir a microdureza do revestimento, que diminui continuamente com o aumento da concentração de nanocristais.

Para os revestimentos de Zn-Ni, a microdureza aumenta significativamente de 240 HV (sem adição de nanocristais) para aproximadamente 340 HV com a adição de 2 % v/v de nanocristais. Após esse valor máximo, o aumento do teor de nanocristais resulta em uma redução sucessiva dos valores de microdureza.

Os autores sugerem que a diminuição da microdureza ocorre devido à aglomeração dos nanocristais, considerando que, em todas as concentrações de revestimento, a incorporação de nanocristais não altera significativamente o teor de Ni no revestimento Zn-Ni, de acordo com a análise de EDS.

Em relação ao efeito das partículas na dureza do revestimento de Cu-Sn, foi constatado que a adição de partículas de SiC (Asnavandi, Ghorbani e Kahram, 2013), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wang *et al.*, 1998) e TiO<sub>2</sub> (Kasach *et al.*, 2021) aumenta a dureza do revestimento. O efeito das partículas de SiC (Asnavandi, Ghorbani e Kahram, 2013) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wang *et al.*, 1998) é atribuído à maior dureza do SiC e do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em comparação com o Cu-Sn, enquanto o efeito das partículas de TiO<sub>2</sub> é atribuído ao efeito de endurecimento por dispersão.

Os nanocristais de algodão são materiais macios; no entanto, os efeitos causados na composição e na estrutura do revestimento de Cu-Sn devido à adição desses nanocristais resultam em um pequeno aumento na microdureza do revestimento. O aumento da microdureza do Cu-Sn com a adição de nanocristais de algodão observado no presente trabalho pode estar relacionado ao efeito dos nanocristais no teor de Sn, no refinamento dos grãos e ao efeito de endurecimento por dispersão. O aumento do teor de Sn com a adição dos nanocristais, conforme observado na Figura 15, provavelmente contribui para o aumento da microdureza, devido à maior dureza do Sn em relação ao Cu.

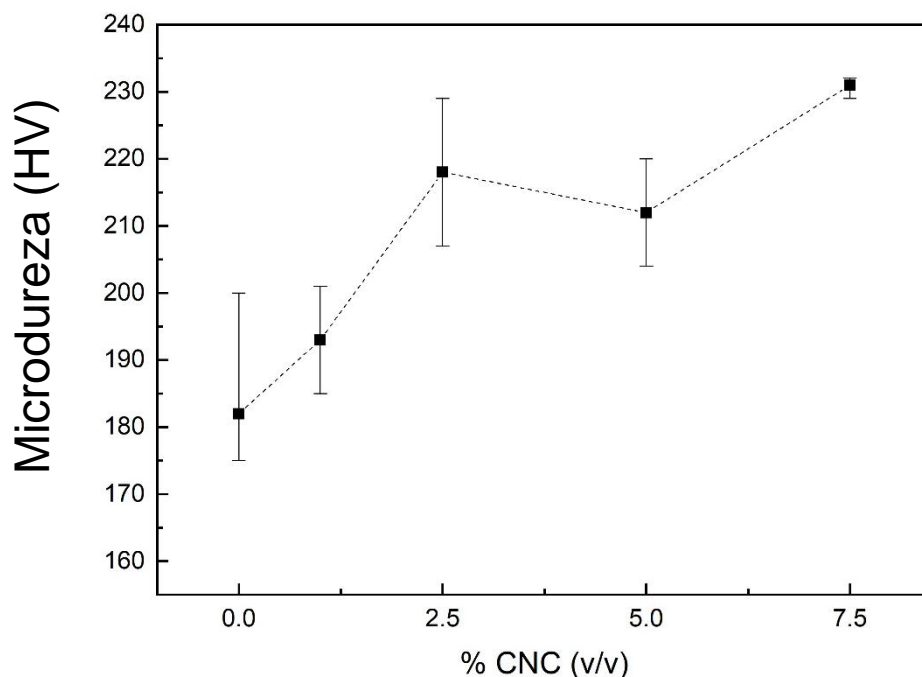


Figura 26 - Valores de Microdureza dos Revestimentos de Cu-Sn na Ausência e Presença de Diferentes Concentrações de CNC (% v/v)

O pequeno tamanho dos nanocristais (NCs) permite que eles interajam com as discordâncias, o que deve dificultar o movimento dessas discordâncias e, conseqüentemente, favorecer o aumento da microdureza do revestimento - um efeito conhecido como endurecimento por dispersão.

O refinamento de grãos também favorece o aumento da microdureza, pois aumenta a área das fronteiras de grão, dificultando o movimento das discordâncias. Conforme pode ser observado na Tabela 8, as adições de 1,0 % v/v e 2,5 % v/v de CNC diminuem significativamente as dimensões dos cristalitos. Considerando que, geralmente, um tamanho menor de cristalito indica um tamanho menor de grão, a adição desses teores de CNC poderia favorecer o aumento da microdureza. No entanto, a microdureza do revestimento aumenta com a adição de 5 % v/v e 7,5 % v/v de CNC, embora a adição desses teores não reduza o tamanho dos cristalitos, mesmo que o aumento ocorra com a adição de 7,5 % v/v.

Esse comportamento indica que, em relação à microdureza, o efeito da adição de CNC e o aumento do teor de Sn prevalecem sobre o refinamento dos cristalitos. Esse efeito da adição de CNC na composição do revestimento sobre a microdureza também deve prevalecer sobre a aglomeração desses nanocristais na concentração de 7,5 % v/v, uma vez que a adição desse teor de CNC não reduz a microdureza em comparação com os revestimentos com outras concentrações.

---

---

## **CAPÍTULO 5**

### Conclusões

---

---

## 5. CONCLUSÕES

Revestimentos de Cu-Sn contendo diferentes concentrações de CNC (0% v/v, 1% v/v, 2,5% v/v, 5% v/v, 7,5% v/v) foram investigados. As seguintes conclusões podem ser extraídas dos resultados obtidos:

- A adição de CNC no banho de deposição afeta a morfologia, a composição e a estrutura dos revestimentos de Cu-Sn. A presença de partículas de CNC aumenta notavelmente a concentração de Sn no revestimento, sendo que a adição de 1% v/v de CNC resulta no maior teor de Sn. Além disso, a presença de CNC diminui a rugosidade dos revestimentos de Cu-Sn e promove o refinamento de grãos, com um efeito pronunciado observado nos revestimentos contendo 1% v/v e 2,5% v/v de CNC.
- Há um aumento significativo na eficiência de corrente com a adição de 1% v/v e 2,5% v/v de CNC, resultando em pelo menos 25% de redução no consumo de energia durante a eletrodeposição dos revestimentos de Cu-Sn.
- A adição de CNC no banho de deposição afeta significativamente a molhabilidade dos revestimentos de Cu-Sn. Observa-se um aumento acentuado no ângulo de contato com a adição de 1% v/v e 2,5% v/v de CNC. O revestimento de Cu-Sn produzido com 2,5% v/v de CNC, exibindo um ângulo de contato de 120,30°, mostra potencial para uso como refletor solar em condições de poeira e umidade, devido ao seu caráter altamente hidrofóbico.
- A resistência à corrosão dos revestimentos de Cu-Sn em solução de NaCl a 3,5% em peso melhorou consideravelmente com a adição de partículas de CNC no banho de deposição. Foi encontrada uma concentração ideal de 1% v/v de CNC, que resultou em revestimentos com máxima resistência à corrosão. Essa melhoria é atribuída à influência do CNC na morfologia, estrutura e, principalmente, na composição do revestimento de Cu-Sn.
- Os resultados obtidos destacam o potencial dos nanocristais de celulose como aditivos eficazes para aprimorar diversos aspectos do desempenho dos revestimentos de Cu-Sn.



## **6. PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS**

- Análise da redução de 0,75% e 0,5% da concentração de estanho no banho com a adição de 1 % v/v CNC na Composição, Resistência à corrosão e Propriedades do depósito de Cu-Sn;
- Análise da ação conjunta dos nanocristais com surfactantes e/ou nanocristais e complexantes na Composição, Resistência à corrosão e Propriedades do depósito de Cu-Sn;
- Investigação da influência de nanocristais de celulose, obtidos a partir da fibra do açaí, como aditivo na composição, resistência à corrosão e propriedades dos revestimentos metálicos de Cu-Sn sintetizados por eletrodeposição.

## 7. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA BRASIL.** Brasil ultrapassa EUA e já é maior exportador de algodão do mundo. Agência Brasil, 10 jul. 2024. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2024-07/brasil-ultrapassa-eua-e-ja-e-maior-exportador-de-algodao-do-mundo>. Acesso em: 30 jan 2025.
- ABDUL KARIM, M. R.; RAZA, S. A.; HAQ, E. U.; KHAN, K. I.; TAIMOOR, A. A.; KHAN, M. I.; PAVESE, M.; FINO, P. Electrochemical and thermomechanical behavior of nickel–graphene oxide (2-4L GO) nanocomposite coatings. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 127, n. 3, 1 mar. 2021.
- AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; MAZAHARI, M. Electrodeposition of graphite-bronze composite coatings and study of electroplating characteristics. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, n. 2–3, p. 293–299, 22 out. 2004.
- AKBARPOUR, M. R.; GHARIBI ASL, F.; RASHEDI, H. Pulse-reverse electrodeposition of Ni-Co/graphene composite films with high hardness and electrochemical behaviour. **Diamond and Related Materials**, v. 133, 1 mar. 2023.
- ALEX, S.; BASU, B.; SENGUPTA, S.; PANDEY, U. K.; CHATTOPADHYAY, K. Electrodeposition of  $\delta$ -phase based Cu–Sn mirror alloy from sulfate-aqueous electrolyte for solar reflector application. **Applied Thermal Engineering**, v. 109, p. 1003–1010, 25 out. 2016.
- ANSELL, M. P.; MWAIKAMBO, L. Y. The structure of cotton and other plant fibres. *Em: Handbook of Textile Fibre Structure*. [s.l.] Elsevier Inc., 2009. v. 2p. 62–94.
- ASNAVANDI, M.; GHORBANI, M.; KAHRAM, M. Production of Cu-Sn-graphite-SiC composite coatings by electrodeposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 216, p. 207–214, 15 fev. 2013.
- BAHRAMI, F.; AMINI, R.; TAGHVAEI, A. H. Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Ni-based nanocomposite coatings reinforced with Ni<sub>60</sub>Cr<sub>10</sub>Ta<sub>10</sub>P<sub>16</sub>B<sub>4</sub> metallic glass particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 714, p. 530–536, 2017.
- BARBANO, E. P.; OLIVEIRA, G. M. DE; CARVALHO, M. F. DE; CARLOS, I. A. Copper-tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 14–22, 15 fev. 2014.
- BARBOSA, R. S.; KOGA, G. Y.; NASCIMENTO, M. L. F.; SOUZA, C. A. C. DE. Effect of Glycerol Addition on Copper Electrodeposition on Steel Substrate. **Materials Research**, v. 25, 2022.

- BENGOA, L. N.; PARY, P.; CONCONI, M. S.; EGLI, W. A. Electrodeposition of Cu-Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing benzyl alcohol. **Electrochimica Acta**, v. 256, p. 211–219, 1 dez. 2017.
- BERRETTI, E. *et al.* Electrodeposited white bronzes on brass: Corrosion in 3.5 % sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 175, 1 out. 2020.
- BORGES, A. M. C.; KOGA, G. Y.; RIGOLI, I. C.; ROCHA, C. L. F.; SANTANA, P. M. B.; SOUSA, C. A. C. Electrodeposited Zn-Ni-sisal Nanocrystals Composite Coatings – Morphology, Structure and Corrosion Resistance. **Materials Research**, v. 26, 2023.
- CABRAL, A. T.; JUNIOR, A. R. G. O.; KOGA, G. Y.; RIGOLI, I. C.; ROCHA, C. L. F.; SOUZA, C. A. C. Electrodeposited zinc cellulose nanocrystals composite coatings: Morphology, structure, corrosion resistance and electrodeposition process. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 33, p. 1569–1580, 1 nov. 2024.
- CARLOS, I. A.; SOUZA, C. A. C.; PALLONE, E. M. J. A.; FRANCISCO, R. H. P.; CARDOSO, V.; LIMA-NETO, B. S. Effect of tartrate on the morphological characteristics of the copper-tin electrodeposits from a noncyanide acid bath. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 987–994, 2000.
- CARRIJO-GONÇALVES, G. A.; SILVA, B. P. DA; AOKI, I. V.; VELOSO, T. C.; CAPELOSSI, V. R. Co-deposition of natural particles in the acidic zinc electroplating process. **Surface and Coatings Technology**, v. 482, 30 abr. 2024.
- CHANG, T.; HERTING, G.; GOIDANICH, S.; SÁNCHEZ AMAYA, J. M.; ARENAS, M. A.; BOZEC, N. LE; JIN, Y.; LEYGRAF, C.; ODNEVALL WALLINDER, I. The role of Sn on the long-term atmospheric corrosion of binary Cu-Sn bronze alloys in architecture. **Corrosion Science**, v. 149, p. 54–67, 1 abr. 2019.
- CHU, H.; ZHANG, J.; AN, M. **Influences of SiC Concentration on Sn/SiC Nanocomposite Electrodeposition** *Int. J. Electrochem. Sci.* [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.electrochemsci.org>.
- CIDREIRA, A. C. M.; CASTRO, K. C. DE; HATAMI, T.; LINAN, L. Z.; MEI, L. H. I. Cellulose nanocrystals-based materials as hemostatic agents for wound dressings: a review. **Biomedical Microdevices**, v. 23, n. 4, 1 dez. 2021.
- COELHO DA COSTA, A. P.; ZUNIGA-LINAN, L.; MENDONÇA-CIDREIRA, A. C.; HATAMI, T.; CABRAL-JÚNIOR, A. A.; CUTRIM-GOMES, R.; CARDOSO-ROCHA, J. J. Oxidação com Persulfato de Amônio da Biomassa Lignocelulósica e da Biomassa de açaí para a Extração da Nanocrístais de Celulose: Estado da arte. **Revista ION**, v. 35, n. 1, 28 out. 2022.
- DANESHVAR-FATAH, F.; NASIRPOURI, F. A study on electrodeposition of Ni-noncovalently treated carbon nanotubes nanocomposite coatings with desirable

mechanical and anti-corrosion properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 248, p. 63–73, 15 jun. 2014.

EBRAHIMI, M.; ATTARILAR, S.; SHAERI, M. H.; GODE, C.; ARMOON, H.; DJAVANROODI, F. An investigation into the effect of alloying elements on corrosion behavior of severely deformed Cu-Sn alloys by equal channel angular pressing. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 19, n. 3, p. 842–850, 1 maio 2019.

ECKOLD, P.; NIEWA, R.; HÜGEL, W. Texture of electrodeposited tin layers and its influence on their corrosion behavior. **Microelectronics Reliability**, v. 54, n. 11, p. 2578–2585, 1 nov. 2014.

ECKOLD, P.; SELLERS, M. S.; NIEWA, R.; HÜGEL, W. The surface energies of  $\beta$ -Sn - A new concept for corrosion and whisker mitigation. **Microelectronics Reliability**, v. 55, n. 12, p. 2799–2807, 1 dez. 2015.

FABBRI, L.; SUN, Y.; PICIOLLO, E.; SALVIETTI, E.; ZANGARI, G.; PASSAPONTI, M.; INNOCENTI, M. Electrodeposition of White Bronzes on the Way to CZTS Absorber Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 2, p. 022513, 2 jan. 2020.

FENG, L.; ZHANG, H.; WANG, Z.; LIU, Y. Superhydrophobic aluminum alloy surface: Fabrication, structure, and corrosion resistance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 319–325, 20 jan. 2014.

FRADE, T.; BOUZON, V.; GOMES, A.; SILVA PEREIRA, M. I. DA. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 21–22, p. 3592–3598, ago. 2010.

GAO, W.; CAO, D.; JIN, Y.; ZHOU, X.; CHENG, G.; WANG, Y. Microstructure and properties of Cu-Sn-Zn-TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings on mild steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, p. 801–806, 25 set. 2018.

GU, C.; LIAN, J.; HE, J.; JIANG, Z.; JIANG, Q. High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18–19, p. 5413–5418, 8 maio 2006.

GUPTA, A.; SRIVASTAVA, C. Enhanced corrosion resistance by SnCu-graphene oxide composite coatings. **Thin Solid Films**, v. 669, p. 85–95, 1 jan. 2019.

HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. 3. ed. [s.l.] Oxford University Press, 2009.

HEIDARI, G.; MOUSAVI KHOIE, S. M.; ABRISHAMI, M. E.; JAVANBAKHT, M. Electrodeposition of Cu-Sn alloys: theoretical and experimental approaches. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 3, p. 1969–1976, 1 mar. 2015.

HIMABINDU, B.; LATHA DEVI, N. S. M. P.; RAJINI KANTH, B. **Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson-Hall models; A review** Materials Today: Proceedings. *Anais...* Elsevier Ltd, 2021

JIE, S.; TING-YUN, M.; HUI-XUAN, Q.; QI-SONG, L. Electrochemical behaviors and electrodeposition of single-phase Cu-Sn alloy coating in [BMIM]Cl. *Electrochimica Acta*, v. 297, p. 87–93, 20 fev. 2019.

JUNG, M.; LEE, G.; CHOI, J. Electrochemical plating of Cu-Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer. *Electrochimica Acta*, v. 241, p. 229–236, 2017.

KANG, Y.; PARK, J.; KIM, D. W.; KIM, H.; KANG, Y. C. Controlling the antibacterial activity of CuSn thin films by varying the contents of Sn. *Applied Surface Science*, v. 389, p. 1012–1016, 15 dez. 2016.

KANNOJIA, H. K.; DIXIT, P. **A review of intermetallic compound growth and void formation in electrodeposited Cu–Sn Layers for microsystems packaging** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* Springer, , 1 mar. 2021.

KARIMI AZAR, M. M.; SHOOSHTARI GUGTAPEH, H.; REZAEI, M. Evaluation of corrosion protection performance of electroplated zinc and zinc-graphene oxide nanocomposite coatings in air saturated 3.5 wt. % NaCl solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 601, 20 set. 2020.

KASACH, A. A.; KHARITONOV, D. S.; MAKAROVA, I. V.; WRZESIŃSKA, A.; ZHARSKII, I. M.; KURILO, I. I. Effect of thiourea on electrocrystallization of Cu–Sn alloys from sulphate electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, v. 399, 15 out. 2020.

KASACH, A. A.; KHARITONOV, D. S.; ROMANOVSKII, V. I.; KUZ'MENOK, N. M.; ZHARSKII, I. M.; KURILO, I. I. Electrodeposition of Cu-Sn Alloy from Oxalic Acid Electrolyte in the Presence of Amine-containing Surfactants. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 92, n. 6, p. 835–841, 1 jun. 2019.

KASACH, A. A.; KHARYTONAU, D. S.; PASPELAU, A. V.; RYL, J.; SERGIEVICH, D. S.; ZHARSKII, I. M.; KURILO, I. I. Effect of tio2 concentration on microstructure and properties of composite cu–sn–tio2 coatings obtained by electrodeposition. *Materials*, v. 14, n. 20, 1 out. 2021.

KHARITONOV, D. S.; KASACH, A. A.; SERGIEVICH, D. S.; WRZESIŃSKA, A.; BOBOWSKA, I.; DAROWICKI, K.; ZIELINSKI, A.; RYL, J.; KURILO, I. I. Ultrasonic-assisted electrodeposition of Cu-Sn-TiO2 nanocomposite coatings with enhanced antibacterial activity. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 75, 1 jul. 2021.

- KRAJAISRI, P.; PURANASIRI, R.; CHIYASAK, P.; RODCHANAROWAN, A. Investigation of pulse current densities and temperatures on electrodeposition of tin-copper alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 435, 15 abr. 2022.
- KUMAR, V.; NAYAK, D.; DAS, K.; DAS, S. Innovative Electrodeposition of Bimetallic Cu-Sn in a Stable Nonelectroactive Pyrophosphate-Based Bath: Reduction and Nucleation Growth Analysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 127, n. 41, p. 20360–20371, 19 out. 2023.
- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. **Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review** **Carbohydrate Polymers**, 1 out. 2012.
- LEE, T. C.; WANG, W. J.; HAN, T. Y. Preparation of a superhydrophobic ZnO film on ITO glass via electrodeposition followed by oxidation. Effect of the deposition time. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 23, n. 13–14, p. 1799–1810, 1 set. 2009.
- LEI, W. X.; PAN, Y.; ZHOU, Y. C.; ZHOU, W.; PENG, M. L.; MA, Z. S. CNTs-Cu composite layer enhanced Sn-Cu alloy as high performance anode materials for lithium-ion batteries. **RSC Advances**, v. 4, n. 7, p. 3233–3237, 2014.
- LIU, X.; LUO, J.; WANG, X.; WANG, L.; XIE, J. Columnar grains-covered small grains Cu-Sn alloy prepared by two-phase zone continuous casting. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 1, p. 94–101, 1 fev. 2013.
- LOPES, C. DA S.; RIGOLI, I. C.; ROVERE, C. A. D.; ROCHA, C. L. F. DA; SOUZA, C. A. C. DE. Electrodeposition and the properties of a Zn-Cotton nanocrystal composite coating. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 17, p. 852–864, 1 mar. 2022.
- LOW, C. T. J.; WILLS, R. G. A.; WALSH, F. C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 1–2, p. 371–383, 12 set. 2006.
- MERSAGH DEZFULI, S.; SABZI, M. Deposition of ceramic nanocomposite coatings by electroplating process: A review of layer-deposition mechanisms and effective parameters on the formation of the coating. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 21835–21842, 1 dez. 2019.
- MOCKUS, Z.; KANAPECKAITĖ, S.; JASULAITIENĖ, V.; SURVILA, A. Electrodeposition of yellow bronze from acidic sulfate baths containing polyether laprol and micromolar additives of halides. **Protection of Metals**, v. 42, n. 5, p. 485–490, out. 2006.

MONTERO-OCAMPO, C.; VELEVA, L. **Effect of Cold Reduction on Corrosion of Carbon Steel in Aerated 3% Sodium Chloride**CORROSION ENGINEERING SECTION CORROSION. [s.l: s.n.].

MUHLARE, T. A.; GROOT, D. R. The effect of electrolyte additives on cathode surface quality during copper electrorefining. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 111, n. 5, p. 371–378, 2011.

MULLER, J.; LAÏK, B.; GUILLOT, I.  $\alpha$ -CuSn bronzes in sulphate medium: Influence of the tin content on corrosion processes. **Corrosion Science**, v. 77, p. 46–51, dez. 2013.

NAKAJIMA, A. Control of static and dynamic hydrophobicity of solid surface and its application. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 119, n. 1394, p. 711–719, 2011.

NI, Z.; YANG, D.; WANG, Y.; YANG, W.; DENG, B.; HOU, J.; ZHANG, YIYONG; LI, X.; ZHANG, YINGJIE. The effect of alloy type of lithophilic Cu-Sn interface layer on the deposition/stripping behavior of lithium metal anode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 906, 15 jun. 2022.

ODETOLA, P.; POPOOLA, P.; POPOOLA, O.; DELPORT, D. Parametric Variables in Electro-deposition of Composite Coatings. *Em: Electrodeposition of Composite Materials*. [s.l.] InTech, 2016. .

OLIVEIRA JUNIOR, A. R. G.; PEREZ, M. T. M.; NASCIMENTO, M. V. B. DO; SOUZA, C. A. C.; MANZATO, L.; ROVERE, C. A. DELLA. Exploring the potential of guarana nanoencapsulation as an enhancement for corrosion resistance in electrodeposited zinc coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 490, p. 131190, ago. 2024.

OSÓRIO, W. R.; FREITAS, E. S.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Electrochemical behavior of a lead-free Sn-Cu solder alloy in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 80, p. 71–81, mar. 2014.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, L. R.; GARCIA, A.; SPINELLI, J. E. **The Effects of Microstructure and Ag 3 Sn and Cu 6 Sn 5 Intermetallics on the Electrochemical Behavior of Sn-Ag and Sn-Cu Solder Alloys**Int. J. Electrochem. Sci. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)>.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of Electrochemical Deposition: Second Edition**. [s.l: s.n.].

QIAN, H.; FU, X.; CHI, Y.; ZHANG, R.; ZHAN, C.; SUN, H.; ZHOU, X.; SUN, J. Study on electrodeposition and corrosion resistance of Cu-Sn alloy prepared in ChCl-EG deep eutectic solvent. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 26, n. 2, p. 469–479, 1 fev. 2022.

RAMGIR, N. S.; HWANG, Y. K.; MULLA, I. S.; CHANG, J. S. Effect of particle size and strain in nanocrystalline SnO<sub>2</sub> according to doping concentration of ruthenium. **Solid State Sciences**, v. 8, n. 3- 4 SPEC. ISS., p. 359–362, mar. 2006.

ROBBIOLA, L.; BAROUX, B. .; KEDDAM, M. . Characterisation of passive layers of bronze patinas (Cu-Sn alloys) in relation with the tin content of the alloy. **European Symposium on Modifications of Passive Films**, v. 12, p. 150–154, 1994.

ROBBIOLA, L.; FIAUD, C.; HARCH, A. Characterisation of passive layers of bronze patinas (Cu-Sn alloys) in relation with the tin content of the alloy. **European Symposium on Modifications of Passive Films**, p. 150–154, 1993.

ROSS, G.; VUORINEN, V.; KRÖCKEL, M. Void Formation in Cu-Sn Micro-Connects. **Electronic Components & Technology Conference**, p. 2193–2199, 2015.

SALEHI, M.; MOZAMMEL, M.; EMARATI, S. M.; ALINEZHADFAR, M. The role of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the topography and hydrophobicity of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating. **Surface Topography: Metrology and Properties**, v. 8, n. 2, 2020.

SALEHIKAHRIZSANGI, P.; RAEISSI, K.; KARIMZADEH, F.; CALABRESE, L.; PROVERBIO, E. Effects of surface morphology on erosion–corrosion and corrosion resistance of highly hydrophobic nickel-tungsten electrodeposited film. **Coatings**, v. 11, n. 9, 1 set. 2021.

SANTANA, L. L. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de proteína isolada de soja reforçados com nanocristais de celulose extraídos da casca da soja e da fibra do algodão comercial [Dissertation]**. Salvador: Graduate Program in Chemical Engineering of Federal University of Bahia, 2016.

SHARMA, A.; THAKUR, M.; BHATTACHARYA, M.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. **Commercial application of cellulose nano-composites – A review** *Biotechnology Reports* Elsevier B.V., , 1 mar. 2019.

SILVA LOPES, C. DA; ROVERE, C. A. DELLA; RIGOLI, I. C.; FANEZI DA ROCHA, C. L.; CALDAS DE SOUZA, C. A. Electrodeposited Zn-soybean nanocrystal composite coatings: An effective strategy to produce cheaper and corrosion resistant Zn composite coatings. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 1378–1390, 1 set. 2022.

SILVA, P.; SENNA, L.; LAGO, D. **Cu-Sn coatings produced using environmentally non-aggressive electrolyte containing sodium tartrate** *Materials Research. Anais...* Universidade Federal de Sao Carlos, 2017

SOUISSI, N.; SIDOT, E.; BOUSSELMY, L.; TRIKI, E.; ROBBIOLA, L. Corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated NaCl aqueous media - Electrochemical investigation. **Corrosion Science**, v. 49, n. 8, p. 3333–3347, ago. 2007.



STATE, S. P.; COSTOVICI, S.; MOUSAVI, M.; GARCIA, Y. G.; ZANELLA, C.; COJOCARU, A.; ANICAI, L.; VISAN, T.; ENACHESCU, M. Electrodeposited Sn-Cu-Ni alloys as lead-free solders on copper substrate using deep eutectic solvents: The influence of electrodeposition mode on the morphology, composition and corrosion behaviour. **Surface and Coatings Technology**, v. 477, 15 fev. 2024.

SUDHAKAR, R.; VENKATESHA, V. T. Electrodeposition of Zn-Ni multiwalled carbon nanotube nanocomposites and their properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 19, p. 6422–6429, 15 maio 2013.

SÜRME, Y.; GÜRTEN, A. A.; BAYOL, E.; ERSOY, E. Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1–2, p. 98–103, 19 out. 2009.

TRACHE, D.; TARCHOUN, A. F.; DERRADJI, M.; HAMIDON, T. S.; MASRUCHIN, N.; BROSSE, N.; HUSSIN, M. H. **Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications**Frontiers in ChemistryFrontiers Media S.A., , 6 maio 2020.

TSONGAS, K.; TZETZIS, D.; KARANTZALIS, A.; BANIAS, G.; EXARCHOS, D.; AHMADKHANIHA, D.; ZANELLA, C.; MATIKAS, T.; BOCHTIS, D. Microstructural, surface topology and nanomechanical characterization of electrodeposited Ni-P/SiC nanocomposite coatings. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 14, 1 jul. 2019.

VLASA, A.; VARVARA, S.; POP, A.; BULEA, C.; MURESAN, L. M. Electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 8, p. 1519–1527, ago. 2010.

WALSH, F. C.; LOW, C. T. J. **A review of developments in the electrodeposition of tin-copper alloys**Surface and Coatings TechnologyElsevier B.V., , 25 out. 2016.

WANG, L.; ZHANG, J.; GAO, Y.; XUE, Q.; HU, L.; XU, T. Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 7, p. 657–660, 2006.

WANG, X. H.; YING, L. X.; ZHANG, C. J.; LV, X. P. **Electrodeposition of Cu-Sn-graphite-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings and their tribological properties**Materials Science Forum. **Anais...**Trans Tech Publications Ltd, 2017

WANG, Y.; GAO, WEIDONG; HE, Z.; JIN, Y.; QIAO, Y.; CHENG, G.; GAO, WEI; ZHI, Z. Cu-Sn-Zn nanocomposite coatings prepared by TiO<sub>2</sub> sol-enhanced electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 50, n. 8, p. 875–885, 1 ago. 2020.

WEIL, R. The Structures of Electrodeposits and the Properties that Depend on Them. **Annual Review of Materials Science**, v. 19, p. 165–182, 1989.

WEN, S.; SZPUNAR, J. A. Nucleation and growth of tin on low carbon steel. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 12, p. 2393–2399, 15 abr. 2005.

XING, S.; WANG, L.; JIANG, C.; LIU, H.; ZHU, W.; JI, V. Influence of Y2O3 nanoparticles on microstructures and properties of electrodeposited Ni–W–Y2O3 nanocrystalline coatings. **Vacuum**, v. 181, 1 nov. 2020.

YANG, X.; GAO, Z.; WANG, X.; HU, W. Effect Of Surfactants On The Corrosion And Wear Performance Of Zinc-Epoxy Powder Composite Coatings. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 16, n. 7, p. 1–14, 2021.

YIN, L.; WAFULA, F.; DIMITROV, N.; BORGESSEN, P. Toward a better understanding of the effect of cu electroplating process parameters on Cu 3Sn voiding. **Journal of Electronic Materials**, v. 41, n. 2, p. 302–312, fev. 2012.

YINA, L.; BORGESSEN, P. On the root cause of Kirkendall voiding in Cu3Sn. **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 3, p. 455–466, 14 fev. 2011.

YING, L.; FU, Z.; WU, K.; WU, C.; ZHU, T.; XIE, Y.; WANG, G. Effect of TiO2 Sol and PTFE emulsion on properties of Cu-Sn antiwear and friction reduction coatings. **Coatings**, v. 9, n. 1, 19 jan. 2019.

YU, C.; YANG, Y.; CHEN, JIESHI; XU, J.; CHEN, JUNMEI; LU, H. Effect of deposit thickness during electroplating on Kirkendall voiding at Sn/Cu joints. **Materials Letters**, v. 128, p. 9–11, 1 ago. 2014.

ZADEH, K. M.; SHAKOOR, R. A.; BAHGAT RADWAN, A. Structural and electrochemical properties of electrodeposited Ni-P nanocomposite coatings containing mixed ceramic oxide particles. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 8, p. 7020–7030, 2016.

ZHAO, Y.; JIANG, C.; XU, Z.; CAI, F.; ZHANG, Z.; FU, P. Microstructure and corrosion behavior of Ti nanoparticles reinforced Ni-Ti composite coatings by electrodeposition. **Materials and Design**, v. 85, p. 39–46, 15 nov. 2015.

ZHENG, X.; JI, Y.; TANG, J.; WANG, J.; LIU, B.; STEINRÜCK, H. G.; LIM, K.; LI, Y.; TONEY, M. F.; CHAN, K.; CUI, Y. **Theory-guided Sn/Cu alloying for efficient CO2 electroreduction at low overpotentials** *Nature Catalysis* Nature Publishing Group, , 1 jan. 2019.

ZHOU, N. X.; SILVA, P. S. DA; CASTRO BRAGA, A. V. DE; LAGO, D. C. B. DO; PIMENTA, A. R.; SENNA, L. F. DE. Production of low-Sn Cu-Sn Alloy Coatings onto Steel Substrate Using Sodium Citrate Bath - Part 1: the Effect of Current Mode (DC or SPC) and Applied Current on the Chemical, Morphological, and Anticorrosive Properties of the Coatings. **Materials Research**, v. 25, 2022a.