UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LETÍCIA BUENO DO AMARAL

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO POR JATO PARA MANUFATURA ADITIVA ELETROQUÍMICA: INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DOS EFEITOS DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA QUALIDADE DE DEPÓSITOS DE COBRE

Uberlândia
2025

LETÍCIA BUENO DO AMARAL

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO POR JATO PARA MANUFATURA ADITIVA ELETROQUÍMICA: INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DOS EFEITOS DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA QUALIDADE DE DEPÓSITOS DE COBRE

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia como requisito final para obtenção do título de doutor em Engenharia.

Área de concentração: Processo de Fabricação e Tribologia

Orientador: Dr. Arthur Alves Fiocchi

Coorientador: Dr. Washington M. da Silva Junior

Uberlândia
2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A485 Amaral, Letícia Bueno do, 1989-
2025 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO POR JATO PARA MANUFATURA ADITIVA ELETROQUÍMICA: [recurso eletrônico] : INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DOS EFEITOS DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA QUALIDADE DE DEPÓSITOS DE COBRE / Letícia Bueno do Amaral. - 2025.

Orientador: Arthur Alves Fiocchi.
Coorientador: Washington Martins da Silva Jr..
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica.
Modo de acesso: Internet.
DOI http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.107
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia mecânica. I. Fiocchi, Arthur Alves,1981-, (Orient.). II. Jr., Washington Martins da Silva,1977-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDU: 621

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

LETÍCIA BUENO DO AMARAL

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO POR JATO PARA MANUFATURA ADITIVA ELETROQUÍMICA: INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DOS EFEITOS DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA QUALIDADE DE DEPÓSITOS DE COBRE

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia como requisito final para obtenção do título de doutor em Engenharia.

Uberlândia, 26 de setembro de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Arthur Alves Fiocch – Orientador
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Washington M. da Silva Junior – Coorientador
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Henara Lillian Costa Murray
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Luiz Eduardo dos Santos Paes
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Neri Volpato
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Alexandre Marletta
Universidade Federal de Uberlândia

Uberlândia
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4282 - www.posmecanicaufu.com.br - secposmec@mecanica.ufu.br

ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica				
Defesa de:	Tese de Doutorado, nº 411, PPGEM				
Data:	26/09/2025	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:20
Matrícula:	12023EMC007				
Nome do Discente:	Letícia Bueno do Amaral				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento e caracterização de sistema de eletrodeposição por jato para manufatura aditiva eletroquímica: investigação experimental dos efeitos de parâmetros de processo na qualidade de depósitos de cobre				
Área de concentração:	Materiais e Processos de Fabricação				
Linha de pesquisa:	Processos de Fabricação (Usinagem e Soldagem), Tribologia e Materiais, Engenharia Biomecânica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	FINEP (2209/22 e 2127/22), FAPEMIG (APQ-01759-17, APQ-00403-24), FEMEC MAKER (23117.039298/2021-79 e 23117.024929/2023-17)				

Reuniu-se por videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Prof. Dr. Washington Martins da Silva Junior - UFU; Prof. Dr. Luiz Eduardo dos Santos Paes- UFU; Profa. Dra. Henara Lillian Costa - FURG; Prof. Dr. Neri Volpato - UTFPR; Prof. Dr. Alexandre Marletta - UFU e Prof. Dr. Arthur Alves Fiocchi - UFU; orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos, a presidente da mesa, Prof. Dr. Arthur Alves Fiocchi, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar, foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por **Arthur Alves Fiocchi**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/09/2025, às 18:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **HENARA LILLIAN COSTA MURRAY**, **Usuário Externo**, em 26/09/2025, às 18:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Neri Volpato**, **Usuário Externo**, em 26/09/2025, às 18:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Washington Martins da Silva Junior**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/09/2025, às 18:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Marletta**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/09/2025, às 18:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Luiz Eduardo dos Santos Paes**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/09/2025, às 18:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6694370** e o código CRC **AA42183F**.

Referência: Processo nº 23117.065625/2025-71 SEI nº 6694370

"*Like an echo in the forest*

하루가 돌아오겠지

아무 일도 없단 듯이

Yeah, life goes on

Like an arrow in the blue sky

또 하루 더 날아가지

On my pillow, on my table

Yeah, life goes on

Like this again"

BTS – Life Goes On

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus. A minha fé me proporcionou conforto e a certeza de que tudo acontece por um motivo, me fortalecendo diante dos desafios.

Agradeço, em especial, aos meus pais, pelo incentivo e suporte. À minha irmã, Marina, pela amizade e amparo incondicional. E ao meu esposo, Marcionílio, pelo apoio e por acreditar em mim, quando eu mesma não acreditei.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Arthur, por sempre me desafiar, trazer diferentes perspectivas e pelo suporte durante o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço ao técnico de laboratório Luiz André Juvencio Silva e ao Prof. Dr. Eduardo M. Richter do Instituto de Química da UFU pela assistência no decorrer da pesquisa, auxiliando no direcionamento do estudo e execução dos testes laboratoriais.

Agradeço aos meus colegas de pós-graduação, principalmente os alunos do LEPU, que estiveram acompanhando a minha jornada de doutoranda, dividindo experiências e oportunidades.

Agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) (APQ-01759-17, APQ-00403-24), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) (2209/22 e 2127/22), à Agência da Bacia Hidrográfica do Araguari (ABHA) (23117.006727/2025-55), aos projetos de extensão de ementas parlamentares FEMEC MAKER (23117.039298/2021-79 e 23117.024929/2023-17), ao Laboratório de Ensino e Pesquisa em Usinagem (LEPU/UFU), ao Laboratório FEMEC Maker/UFU, o Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica (NuPE), o Centro para Pesquisa e Desenvolvimento de Processos de Soldagem e Manufatura Aditiva (LAPROSOLDA), o Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM-UFU), o Laboratório de Atrito e Desgaste (LTAD-UFU), Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV-UFU), Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM-UFU), o Centro Brasileiro de Referência em Inovação Tecnológica Assistiva (CINTESP.Br), a Faculdade de Engenharia Mecânica (FEMEC/UFU), o Instituto de Química (IQ-UFU), o Centro Nacional de Tecnologia (CNT/UFU), e a todos que ajudaram direta e indiretamente.

RESUMO

A Manufatura Aditiva Eletroquímica (MAE) é uma tecnologia emergente com potencial para revolucionar a microfabricação de componentes metálicos. Esta tese foca no desenvolvimento e caracterização de um sistema de Eletrodeposição por Jato (DEJet) para a MAE de cobre, investigando os efeitos de parâmetros de processo na qualidade dos depósitos. O objetivo principal foi investigar a influência da velocidade de avanço do bocal, densidade de corrente elétrica, distância entre eletrodos e vazão do eletrólito, além da composição da solução, na taxa de deposição, morfologia, microestrutura e dureza dos depósitos de cobre. A pesquisa desenvolveu um sistema DEJet robusto e automatizado, permitindo a investigação sistemática do processo. A metodologia envolveu a caracterização multiescala dos depósitos por meio de interferometria a laser, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de microdureza Vickers. Os resultados estabeleceram correlações quantitativas entre os parâmetros de processo e as características do depósito. A velocidade de avanço, a corrente elétrica e a composição do eletrólito mostraram influências significativas na morfologia e estabilidade do processo. Os resultados experimentais demonstraram ampla variabilidade nas propriedades dos depósitos de cobre em função dos parâmetros de processo investigados. O desvio aritmético médio do perfil de rugosidade avaliado (Ra) variou de 0,6 μm a 2,0 μm, demonstrando maior sensibilidade às variações da corrente elétrica. O desvio aritmético médio do perfil de ondulação avaliado (Wa) apresentou faixa de 1,1 μm a 4,3 μm, evidenciando sensibilidade aos parâmetros hidrodinâmicos do processo. A taxa de deposição oscilou entre 0,008 mg/min e 0,068 mg/min, com valores máximos alcançados em condições com a maior corrente elétrica analisada (6 mA) e maior velocidade de avanço analisada (1,4 mm/min). O tamanho de grão dos depósitos policristalinos variou de 0,8 μm a 1,2 μm, indicando microestrutura relativamente fina e controlável pelos parâmetros de eletrodeposição. A microdureza Vickers apresentou amplitude significativa, variando de 100 HV a 170 HV, com valores máximos obtidos na condição de corrente elétrica de 4 mA e velocidade de avanço de 0,6 mm/min, demonstrando a capacidade de modular as propriedades mecânicas através do controle dos parâmetros de processo. Concluiu-se que o estudo apresenta contribuições tecnológicas, científicas e metodológicas relevantes para a consolidação da MAE como uma tecnologia de manufatura avançada, demonstrando sua capacidade de produzir materiais com propriedades controláveis.

Palavras-chave: Impressão eletroquímica por jato; Eletrodeposição; Cobre; Parâmetros de processo; Microfabricação

ABSTRACT

Electrochemical Additive Manufacturing (ECAM) is an emerging technology with the potential to revolutionize the microfabrication of metallic components. This thesis focuses on the development and characterization of a jet electrochemical deposition (Jet-ECD) system for copper ECAM, investigating the effects of process parameters on deposit quality. The main objective was to model the influence of nozzle feed rate, current density, inter-electrode distance, and electrolyte flow rate, as well as solution composition, on the deposition rate, morphology, microstructure, and mechanical properties of copper deposits. The research developed a robust and automated Jet-ECD system, enabling systematic process investigation. The methodology involved multiscale characterization of deposits through laser interferometry, scanning electron microscopy (SEM), and Vickers microhardness testing. The results established quantitative correlations between process parameters and deposit characteristics, revealing that electric current is the dominant parameter with nonlinear behavior. Feed rate and electrolyte composition also showed significant influences on morphology and process stability. The experimental results demonstrated a wide variability in the properties of copper deposits as a function of the investigated process parameters. The arithmetic mean deviation of the assessed roughness profile (Ra) ranged from 0.6 μm to 2.0 μm, demonstrating greater sensitivity to variations in electric current. The arithmetic mean deviation of the assessed waviness profile (Wa) ranged from 1.1 μm to 4.3 μm, evidencing sensitivity to the hydrodynamic parameters of the process. The deposition rate fluctuated between 0.008 mg/min and 0.068 mg/min, with maximum values obtained under the highest electric current analyzed (6 mA) and the highest feed rate analyzed (1.4 mm/min). The grain size of the polycrystalline deposits varied from 0.8 μm to 1.2 μm, indicating a relatively fine microstructure controllable by the electrodeposition parameters. The Vickers microhardness showed significant variation, ranging from 100 HV to 170 HV, with maximum values of 170 HV obtained under 4 mA current and 0.6 mm/min feed rate, demonstrating the ability to tailor mechanical properties through process parameter control. It was concluded that the study provides relevant technological, scientific, and methodological contributions to the consolidation of Jet-ECD as an advanced manufacturing technology, demonstrating its capability to produce materials with controllable properties.

Keywords: Electrochemical Jet Printing; Electrodeposition; Copper; Process parameters; Microsfabrication

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática do mecanismo de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito durante a eletrodeposição: reações químicas superficiais, adsorção/dessorção de espécies e transferência eletrônica 35

Figura 2.2 – Representação esquemática dos mecanismos de eletrocristalização na eletrodeposição: (a) e (b) crescimento da camada; (c) mecanismo de nucleação-coalescência 38

Figura 2.3 – Configuração esquemática do sistema de deposição eletroquímica localizada 43

Figura 2.4 – Configuração esquemática do bocal de um sistema idealizado de manufatura aditiva eletroquímica com eletrodo integrado e aberturas para injeção e sucção do eletrólito: (a) vista lateral; (b) vista inferior do bocal 52

Figura 2.5 – Configuração esquemática básica do sistema de eletrodeposição por menisco confinado 52

Figura 2.6 – Microfios de cobre fabricados com angulações pelo processo de EMC: (a) etapas do processo; (b) MEV dos microfios interconectando o substrato a uma placa central de 50 mm x 50 mm; (c) MEV detalhado dos microfios de interconexão 53

Figura 2.7 – Configuração esquemática da projeção do jato de solução eletrolítica no sistema de deposição eletroquímica por jato 59

Figura 2.8 – Configuração esquemática do sistema de deposição eletroquímica por jato circulante: bocal concêntrico com eletrodo interno e sistema de sucção para confinamento do eletrólito 63

Figura 2.9 – Configuração esquemática do sistema de deposição eletroquímica por jato com confinamento líquido: diclorometano como fase isolante para localização da deposição 65

Figura 2.10 – Configuração esquemática do sistema de deposição eletroquímica localizada por microscopia de força atômica do equipamento CERES µAM™: cantiléver com microcanal integrado e sistema de detecção óptica por deflexão 67

Figura 3.1 – Configuração esquemática do sistema simplificado de manufatura aditiva eletroquímica por menisco confinado empregado nos ensaios preliminares 92

Figura 3.2 – Projeto CAD em perspectiva do módulo de eletrodeposição para manufatura aditiva eletroquímica por jato empregado nos ensaios experimentais etapas 1 e 2 93

Figura 3.3 – Projeto CAD em perspectiva da minimáquina-ferramenta multifuncional CNC desenvolvida no LEPU e FEMEC MAKER da Universidade Federal de Uberlândia e apoio do projeto de pesquisa FAPEMIG APQ-01759-17 94

Figura 3.4 – Projeto CAD em perspectiva das três configurações para a cuba com a plataforma de construção implementadas nos ensaios experimentais de manufatura aditiva eletroquímica por jato: (a) Cuba de acrílico; (b) Cuba de PLA; (c) Cuba de vidro 96

Figura 4.1 – Configuração experimental do bocal do módulo de eletrodeposição com bocal faceando o substrato para manufatura aditiva eletroquímica por menisco confinado utilizado nos ensaios preliminares 117

Figura 4.2 – Filme de cobre arrancado da superfície do substrato devido à ancoragem mecânica do bocal do módulo de eletrodeposição 118

Figura 4.3 – Configuração experimental do bocal do módulo de eletrodeposição com bocal com retentor de borracha para manufatura aditiva eletroquímica por menisco confinado utilizado nos ensaios preliminares 119

Figura 4.4 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante de diferentes concentrações de sulfato de cobre na solução eletrolítica sob potencial elétrico de 1 V e concentração de sulfato de cobre de: (a) 1 mol/L e (b) 1,5 mol/L 123

Figura 4.5 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante com diferentes potenciais elétricos sob concentração de sulfato de cobre na solução eletrolítica de 1 mol/L e potencial elétrico de: (a) 1 V e (b) 4 V 124

Figura 4.6 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante com diferentes potenciais elétricos sob concentração de sulfato de cobre na solução eletrolítica de 1,5 mol/L e potencial elétrico de: (a) 1 V e (b) 4 V 125

Figura 4.7 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de cobre comparando a morfologia resultante com diferentes concentrações de sulfato de cobre na solução eletrolítica sob potenciais elétricos de 4 V e concentração de sulfato de cobre de: (a) 1 mol/L e (b) 1,5 mol/L 126

Figura 4.8 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante com a adição de sacarina sódica na solução eletrolítica ácida (0,02 mol/L de ácido sulfúrico) sob

potenciais elétricos de 2 V e concentração de sulfato de cobre de 1 mol/L: (a) sem sacarina sódica e (b) com sacarina sódica 127

Figura 4.9 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante com a adição de tiouréia na solução eletrolítica sob potenciais elétricos de 2 V, concentração de sulfato de cobre de 1 mol/L e concentração de tiouréia: (a) 0,0005 mol/L e (b) 0,001 mol/L..... 128

Figura 4.10 – Configurações experimentais das cubas com plataformas de construção na eletrodeposição por jato: (a) Cuba de acrílico; (b) Cuba de PLA..... 131

Figura 4.11 – Aparato experimental para ensaios experimentais do sistema de deposição eletroquímica por jato nas etapas 1 e 2..... 132

Figura 4.12 – Gráfico de análise comparativa da taxa de deposição, influência das variáveis independentes do processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato: velocidade de avanço do bocal; corrente elétrica; distância entre eletrodos; vazão de solução eletrolítica 133

Figura 4.13 – Gráfico de análise comparativa da altura da camada do depósito de cobre, influência das variáveis independentes do processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato: velocidade de avanço do bocal; densidade de corrente elétrica; distância entre eletrodos; vazão de eletrólito..... 133

Figura 4.14 – Imagens de MEV e perfis tridimensionais e bidimensionais de depósitos de cobre em linhas de 3 mm, obtidos por manufatura aditiva eletroquímica por jato, em diferentes velocidades de avanço do bocal: (a) 0,5 mm/min (b) 1,0 mm/min; (c) 1,5 mm/min 135

Figura 4.15 – Imagens de MEV e perfis tridimensionais e bidimensionais de depósitos de cobre em linhas de 3 mm, obtidos por manufatura aditiva eletroquímica por jato, em diferentes correntes elétricas: (a) 3 mA; (b) 6 mA; (c) 9 mA..... 138

Figura 4.16 – Imagens de MEV de depósitos de cobre em linhas de 3 mm, obtidos por manufatura aditiva eletroquímica por jato, em diferentes correntes elétricas: (a) 200 μm; (b) 500 μm; (c) 800 μm 140

Figura 4.17 – Desenho esquemático da formação de depósito ondulatório da eletrodeposição 143

Figura 4.18 – Gráfico de análise comparativa da taxa de deposição, influência das variáveis independentes do processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato, para duas composições de solução eletrolítica: (a) velocidade de avanço do bocal; (b) corrente elétrica 145

Figura 4.19 – Gráfico do comportamento da eficiência da corrente elétrica em função da corrente elétrica do processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato para duas diferentes composições da solução eletrolítica 147
Figura 4.20 – Gráfico do comportamento da rugosidade em função da corrente elétrica aplicada para duas composições de solução eletrolítica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato 149
Figura 4.21 – Gráfico do comportamento da rugosidade em função da velocidade de avanço aplicada para duas composições de solução eletrolítica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato 152
Figura 4.22 – Gráfico do comportamento da ondulação em função da corrente elétrica aplicada para duas composições de solução eletrolítica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato 155
Figura 4.23 – Gráfico do comportamento da ondulação em função da velocidade de avanço do bocal aplicada para duas composições de solução eletrolítica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato 157
Figura 4.24 – Aparato experimental para ensaios experimentais do sistema de deposição eletroquímica por jato na etapa 3 164
Figura 4.25 – Gráfico de análise comparativa da taxa de deposição, influência da velocidade de avanço e da corrente elétrica combinadas no processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato 164
Figura 4.26 – Gráfico de análise comparativa da altura da camada do depósito de cobre, influência da velocidade de avanço e da corrente elétrica combinadas no processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato 167
Figura 4.27 – Gráficos do comportamento da rugosidade em função da corrente elétrica aplicada e da velocidade de avanço do bocal na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato 169
Figura 4.28 – Gráficos de diagrama de caixas do comportamento da rugosidade em função da velocidade de avanço na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato 171
Figura 4.29 – Superfície de resposta mostrando a variação dos principais parâmetros de rugosidade em função da velocidade de avanço do bocal e da corrente elétrica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato 173
Figura 4.30 – Gráfico da variabilidade dos parâmetros de rugosidade na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato 174

Figura 4.31 – Superfície de resposta mostrando a variação dos principais parâmetros de ondulação em função da velocidade de avanço do bocal e da corrente elétrica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato 176

Figura 4.32 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva por jato resultante de diferentes velocidades de avanço do bocal sob corrente elétrica de 4 mA: (a) 0,6 mm/min; (b) 0,8 mm/min; (c) 1 mm/min 178

Figura 4.33 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva por jato comparando o espalhamento lateral da camada resultante de diferentes correntes elétricas sob a velocidade de avanço do bocal de 1 mm/min: (a) 2 mA; (b) 3 mA; (c) 5 mA; (d) 6 mA 179

Figura 4.34 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva por jato comparando a formação de linhas de campo resultante em diferentes combinações de correntes elétricas e velocidade de avanço do bocal: (a) 6 mA e 0,6 mm/min; (b) 3 mA e 1,4 mm/min 180

Figura 4.35 – Imagem de MEV da microestrutura do depósito de cobre com velocidade de avanço do bocal de 0,8 mm/min e corrente elétrica de 4 mA e a análise da microestrutura por detecção de bacias realizada no software Mountains Map 181

Figura 4.36 – Gráfico de análise comparativa do tamanho de grão, influência da velocidade de avanço e da corrente elétrica combinadas no processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato 182

Figura 4.37 – Gráfico de análise comparativa da microdureza Vickers, influência da velocidade de avanço e da corrente elétrica combinadas no processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato 184

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estudo bibliométrico de pesquisas científicas de MAE com deposição de cobre 81

Tabela 3.1 – Matriz de planejamento experimental dos ensaios preliminares de manufatura aditiva eletroquímica por menisco confinado 108

Tabela 3.2 – Matriz de planejamento experimental da primeira etapa de ensaios experimentais de manufatura aditiva eletroquímica por jato..... 112

Tabela 3.3 – Níveis das variáveis independentes avaliadas na segunda etapa de ensaios experimentais de manufatura aditiva eletroquímica com a técnica de deposição eletroquímica por jato..... 114

Tabela 3.4 – Síntese do planejamento experimental com parâmetros de entrada e saída analisados 116

Tabela 4.1 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de alumínio e configuração bocal faceando o substrato..... 119

Tabela 4.2 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de cobre e configuração bocal faceando o substrato 119

Tabela 4.3 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de alumínio e configuração com o bocal com retentor de borracha 120

Tabela 4.4 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de cobre e configuração com o bocal com retentor de borracha 120

Tabela 4.5 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de alumínio e configuração com o bocal com retentor de borracha e solução eletrolítica aditivada com ácido sulfúrico..... 121

Tabela 4.6 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de cobre e configuração com o bocal com retentor de borracha e solução eletrolítica aditivada com ácido sulfúrico..... 121

Tabela 4.7 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de alumínio e configuração com o bocal com retentor de borracha e solução eletrolítica aditivada com ácido sulfúrico e sacarina sódica..... 121

Tabela 4.8 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de cobre e configuração com o bocal com retentor de borracha e solução eletrolítica ácida e não ácida aditivada com tiouréia 121
Tabela 4.9 – Análise estatística das variáveis de saída dos ensaios experimentais da etapa 1 de manufatura aditiva eletroquímica por jato 134
Tabela 4.10 – Análise do coeficiente de variação da taxa de deposição dos ensaios experimentais da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato 146
Tabela 4.11 – Análise do coeficiente de variação dos parâmetros de rugosidade dos ensaios experimentais de variação da corrente elétrica da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato 150
Tabela 4.12 – Análise do coeficiente de variação dos parâmetros de rugosidade dos ensaios experimentais da variação da velocidade de avanço do bocal da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato 154
Tabela 4.13 – Análise do coeficiente de variação dos parâmetros de rugosidade dos ensaios experimentais da variação da corrente elétrica da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato 156
Tabela 4.14 – Análise do coeficiente de variação dos parâmetros de rugosidade dos ensaios experimentais da variação da velocidade de avanço do bocal da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato 158

LISTA DE SIGLAS

ABHA - Agência da Bacia Hidrográfica do Araguari

AFM - Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)

CAD - Desenho Assistido por Computador (*Computer-Aided Design*)

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CINTESP.Br - Centro Brasileiro de Referência em Inovação Tecnológica Assistiva

CNC - Controle Numérico Computadorizado (*Computer Numerical Control*)

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

CNT - Centro Nacional de Tecnologia

DEJet - Deposição Eletroquímica por Jato

DEL - Deposição Eletroquímica Localizada

DEMFA - Eletrodeposição Localizada por Microscopia de Força Atômica

DES - Solventes Eutéticos Profundos (*Deep Eutectic Solvents*)

EDR - Impressão Eletro-hidrodinâmica Redox

EMC - Eletrodeposição por Menisco Confinado

EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio

FAPEMIG - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais

FEMEC - Faculdade de Engenharia Mecânica

FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos

IQ - Instituto de Química

LAMEV - Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura

LAPROSOLDA - Centro para Pesquisa e Desenvolvimento de Processos de Soldagem e Manufatura Aditiva

LASER - Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*)

LEPU - Laboratório de Ensino e Pesquisa em Usinagem

LIGA - *Lithography, Galvanoformung und Abformung*

LTAD - Laboratório de Atrito e Desgaste

LTM - Laboratório de Tribologia e Materiais

MA - Manufatura Aditiva

MAE - Manufatura Aditiva Eletroquímica

MEMS - Sistemas Microeletromecânicos (*Microelectromechanical Systems*)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NEMS - Sistemas Nanoeletromecânicos (*Nanoelectromechanical Systems*)

NuPE - Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica

PLA - poli(ácido 2-hidroxipropanoico)

RELAM - Rede de Laboratórios Multiusuários

STM - Microscopia de Varredura por Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy*)

UFU - Universidade Federal de Uberlândia

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** 20

1.1 OBJETIVOS E HIPOTESES 22

1.1.1 Questões Científicas e Hipóteses 23

1.1.2 Objetivos Específicos 25

1.2 JUSTIFICATIVA 26

1.3 ORIGINALIDADE 27

2 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 29

2.1 FUNDAMENTOS DA ELETRODEPOSIÇÃO 29

2.1.1 Princípios Eletroquímicos 30

2.1.2 Etapas Fundamentais do Processo de Eletrodeposição 32

2.1.3 Modificação do Processo de Eletrocristalização 39

2.2 MANUFATURA ADITIVA ELETROQUÍMICA (MAE) 40

2.2.1 Deposição Eletroquímica Localizada (DEL) 41

2.2.2 Eletrodeposição por Menisco Confinado (EMC) 51

2.2.3 Deposição Eletroquímica por Jato (DEJet) 58

2.2.4 Eletrodeposição Localizada por Microscopia de Força Atômica (DEMFA) 66

2.2.5 Impressão Eletro-hidrodinâmica Redox (EDR) 68

2.2.6 Aplicações Atuais e Emergentes da MAE 69

2.2.7 Desafios e Perspectivas Futuras da MAE 72

2.3 COBRE 73

2.3.1 Eletrodeposição de Cobre 73

2.3.2 Manufatura Aditiva Eletroquímica de Cobre 77

2.4 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE COBRE ELETRODEPOSITADAS 82

2.4.1 Avaliação da Morfologia Superficial 83

2.4.2 Técnicas de Caracterização Morfológica 85
2.4.3 Análise da Microestrutura 86
2.4.4 Avaliação da Microdureza 88
2.4.5 Análises Estatísticas 89
3 **MATERIAIS E MÉTODOS** 91
3.1 APARATO EXPERIMENTAL 91
3.1.1 Módulo de Eletrodeposição 91
3.1.2 Minimáquina-Ferramenta Multifuncional CNC 94
3.1.3 Suporte do Substrato 95
3.1.4 Fonte de Energia Elétrica 97
3.1.5 Sistema de Bombeamento 97
3.1.6 Aquecedor 98
3.2 MATERIAIS 98
3.2.1 Soluções Eletrolíticas 98
3.2.2 Substratos Condutores 100
3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 101
3.3.1 Variáveis Independentes 102
3.3.2 Variáveis Dependentes 104
3.3.3 Planejamento Experimental 107
4 **RESULTADOS E DISCUSSÕES** 117
4.1 ENSAIOS PRELIMINARES 117
4.1.1 Avaliação da massa do depósito 122
4.1.2 Avaliação da corrente de deposição 122
4.1.3 Avaliação da Morfologia do Depósito 123
4.1.4 Procedimento de Limpeza 128
4.2 DESENVOLVIMENTO EVOLUTIVO DO APARATO EXPERIMENTAL 129

4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS — ETAPA 1 132
4.3.1 Velocidade de Avanço do Bocal 134
4.3.2 Corrente Elétrica 136
4.3.3 Distância entre eletrodos 139
4.3.4 Vazão de solução eletrolítica 141
4.3.5 Implicações do Processo 141
4.3.6 Análise Comparativa de Efetividade dos Parâmetros Independentes 143
4.4 ENSAIOS EXPERIMENTAIS — ETAPA 2 144
4.4.1 Taxa de Deposição 144
4.4.2 Eficiência da Corrente 147
4.4.3 Morfologia do Depósito 148
4.4.4 Comparação entre Composições de Eletrólito 159
4.5 ENSAIOS EXPERIMENTAIS — ETAPA 3 161
4.5.1 Adaptação do Aparato Experimental para Mitigação da Propagação de Erros 162
4.5.2 Taxa de Deposição 164
4.5.3 Morfologia da Superfície 166
4.5.4 Microestrutura - Granulometria 181
4.5.5 Microdureza 183
5 **CONCLUSÃO** 186
6 **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS** 190
7 **REFERÊNCIAS** 191

1 INTRODUÇÃO

A busca por processos de fabricação cada vez mais precisos, capazes de atender à demanda crescente por miniaturização e materiais funcionais, tem impulsionado o avanço das tecnologias de manufatura. Nesse cenário, a Manufatura Aditiva (MA) se consolida como um dos pilares da Indústria 4.0, destacando-se por possibilitar a produção de componentes com geometrias complexas e customização funcional sem a necessidade de moldes ou ferramentas específicas. Embora processos consolidados de MA de metais como a Fusão em Leito de Pó (Powder Bed Fusion — PBF) tenham atingido elevado nível de maturidade tecnológica, suas limitações — como tensões residuais, distorções térmicas e trincas — ainda representam desafios significativos (Ayalew; Han; Sakairi, 2023).

Nesse contexto, a Manufatura Aditiva Eletroquímica (MAE) emerge como uma alternativa promissora, operando em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, eliminando os problemas associados aos processos térmicos (Li *et al.*, 2022a). Fundamentada nos princípios da eletrodeposição, a MAE permite a construção camada a camada de microestruturas tridimensionais, com potencial para controle fino da microestrutura cristalina, propriedades físico-químicas específicas e elevada resolução geométrica (Gu; Jiang, 2024). Essa combinação de precisão e versatilidade tem alavancado a pesquisa e o desenvolvimento de sistemas capazes de integrar a MAE por jato (deposição eletroquímica por jato — DEJet), considerada uma das variantes mais promissoras para a microfabricação de metais.

A versatilidade e a relativa simplicidade da eletrodeposição consolidaram-na como uma técnica essencial em diversos ramos da engenharia e ciência dos materiais, desde a indústria automotiva até a microeletrônica (Paunovic; Schlesinger, 2010; Walsh; Low, 2016). Além disso, a compreensão aprofundada das relações entre parâmetros operacionais, fenômenos interfaciais e características microestruturais dos depósitos tem permitido a otimização de processos existentes e o desenvolvimento de novas aplicações em campos emergentes como a microeletromecânica, dispositivos de armazenamento de energia e materiais funcionais nanoestruturados (Bard; Faulkner; White, 2022).

Os avanços recentes em técnicas experimentais *in situ* e em modelagem computacional têm fornecido visões fundamentais sobre os mecanismos atômicos e moleculares que regem a nucleação, o crescimento de grão e os fenômenos interfaciais, permitindo o controle direcionado da morfologia e das propriedades funcionais dos depósitos obtidos por eletrodeposição (Bard; Faulkner; White, 2022; Li *et al.*, 2022a).

Nas últimas duas décadas, a MAE evoluiu significativamente, passando de uma tecnologia experimental para uma metodologia de fabricação viável para diversas aplicações industriais e científicas. Os avanços tecnológicos da eletrodeposição, o desenvolvimento de novas técnicas, a otimização de parâmetros de processo e a integração com sistemas de controle avançados têm expandido continuamente as capacidades e o escopo da MAE, tornando-a uma tecnologia promissora para a fabricação de componentes metálicos complexos em setores como microeletrônica, biomedicina, energia e aeroespacial (Li *et al.*, 2022a; Siddiqui *et al.*, 2023).

A eletrodeposição de cobre ocupa papel de destaque nesse cenário devido às propriedades únicas do material. O cobre é um metal de elevada condutividade elétrica ($5{,}96 \times 10^7$ S/m) e condutividade térmica (~ 400 W/m.K), além de apresentar boa resistência à corrosão devido à passivação e relativa ductilidade (Paunovic; Schlesinger, 2010). Essas características tornam-no essencial em setores estratégicos como: microeletrônica e semicondutores, em interconexões de circuitos integrados, microchips e dispositivos de sistemas microeletromecânicos (MEMS) e nanoeletromecânicos (NEMS); dispositivos de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores, em que o cobre atua em coletores de corrente elétrica e arquiteturas condutivas de alta eficiência; indústria aeroespacial e biomédica na fabricação de componentes miniaturizados com elevada precisão dimensional e baixa rugosidade superficial; tecnologias emergentes em microrrobótica e sensores, que exigem estruturas metálicas tridimensionais em escala micro e nanométrica, com geometrias complexas e propriedades funcionais ajustáveis (Castillo *et al.*, 2023; Majumdar; Ghosh, 2021; Morshed-Behbahani *et al.*, 2024; Muñoz-Gamarra; Uranga; Barniol, 2016; Wang *et al.*, 2021).

Além de suas propriedades intrínsecas, o cobre é amplamente utilizado em estudos de desenvolvimento e validação de processos de eletrodeposição por ser um material de custo relativamente baixo, abundante, de fácil manipulação e cujos mecanismos de deposição são bem documentados na literatura científica (Landolt, 2002; Low; Wills; Walsh, 2006). Isso o torna um material de referência para avaliar parâmetros de processo e testar novos arranjos tecnológicos de MAE, como o DEJet.

A relevância deste estudo se intensifica diante da necessidade de aprimorar o controle do processo de eletrodeposição de cobre, uma vez que parâmetros de processo como variações na densidade de corrente elétrica, velocidade de avanço do bocal, distância entre eletrodos, vazão de solução eletrolítica e composição química do banho podem resultar em alterações significativas na rugosidade superficial, na formação de dendritos e na homogeneidade microestrutural. O domínio desses fatores é essencial para assegurar alta resolução geométrica,

estabilidade dimensional e propriedades mecânicas adequadas em microcomponentes tridimensionais.

Adicionalmente, as perspectivas futuras para a MAE incluem a convergência entre miniaturização, funcionalização e sustentabilidade, que posicionam a MAE como um pilar estratégico da manufatura avançada.

Entretanto, a implementação em larga escala da MAE ainda enfrenta desafios, tais como o aumento da taxa de deposição, a repetibilidade do processo e a integração de sistemas de controle avançado capazes de atuar em escalas micro e nanométricas. Esforços recentes têm buscado superar essas barreiras por meio da formulação racional de eletrólitos com introdução de aditivos específicos que modulam a cinética de deposição, a rugosidade e a microestrutura dos depósitos (Cheng *et al.*, 2022). Nesse sentido, compreender a influência de parâmetros-chave do processo é fundamental para otimizar a qualidade e a eficiência do processo DEJet.

Diante desse panorama, a presente tese pretende investigar e modelar a influência dos principais parâmetros do processo DEJet, bem como de aditivos específicos no banho eletrolítico, sobre a taxa de deposição, a morfologia superficial e a microestrutura e as propriedades mecânicas de depósitos de cobre. Busca-se, assim, estabelecer correlações quantitativas entre variáveis de entrada e características do depósito, fornecendo subsídios para a otimização do processo e o avanço da MAE como uma técnica de microfabricação robusta, precisa e versátil.

1.1 OBJETIVOS E HIPOTESES

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a influência de parâmetros-chave do processo de Deposição Eletroquímica por Jato (DEJet) — especificamente velocidade de avanço do bocal, densidade de corrente elétrica, distância entre eletrodos e vazão de solução eletrolítica, bem como a influência da composição da solução eletrolítica — na taxa de deposição, morfologia superficial, microestrutura e propriedades mecânicas de depósitos de cobre. O estudo visa estabelecer correlações quantitativas entre os parâmetros de processo e as características do depósito, com o intuito de otimizar o processo DEJet para ser possível a fabricação de microcomponentes tridimensionais com geometrias precisas, alta resolução e propriedades funcionais controladas, impulsionando a consolidação da MAE como um método confiável e adaptável de produção de microcomponentes.

1.1.1 Questões Científicas e Hipóteses

A parametrização de processos de manufatura aditiva é, frequentemente, um procedimento iterativo e intensivo em recursos. No caso do processo DEJet, essa etapa envolve a interação complexa de múltiplas variáveis de entrada, cuja combinação define diretamente as características finais do depósito. A investigação sistemática desses parâmetros permite identificar aqueles que exercem maior influência sobre as respostas do processo — como taxa de deposição e rugosidade — possibilitando a construção de janelas operacionais e reduzindo a necessidade de ensaios experimentais baseados em tentativa e erro.

Além disso, diferentes combinações de parâmetros podem resultar em desempenhos semelhantes em uma métrica específica (por exemplo, taxa de deposição), mas com efeitos distintos em outras (como dureza ou rugosidade). Esse comportamento caracteriza um problema típico de otimização multiobjetivo, no qual é necessário equilibrar simultaneamente critérios de produtividade e qualidade superficial.

Outro desafio prático e científico recorrente nos processos de eletrodeposição é a instabilidade operacional e respostas distintas do processo frente a diferentes composições eletrolíticas. A composição do eletrólito interage com os demais parâmetros do processo, influenciando significativamente a estabilidade, a uniformidade e as propriedades da deposição. Assim, a escolha da formulação eletrolítica torna-se um fator determinante para a robustez do processo frente a variações hidrodinâmicas e elétricas, permitindo não somente ajustar as propriedades do depósito, mas também garantir maior repetibilidade e previsibilidade operacional.

Com base nesses aspectos, são propostas três questões científicas e suas respectivas hipóteses, que abordam os principais desafios da parametrização e otimização do processo DEJet.

1.1.1.1 Identificação dos Parâmetros Dominantes e Estabilidade do Processo

A compreensão de quais parâmetros exercem maior influência sobre as características finais do depósito é fundamental para direcionar esforços de otimização e estabelecer prioridades no controle do processo. Além disso, a estabilidade operacional é um requisito essencial para a viabilidade industrial da tecnologia.

Questão Científica 1 (QC1): Como os principais parâmetros de processo do DEJet — velocidade de avanço do bocal, corrente elétrica, distância entre eletrodos e vazão do eletrólito

— se comportam diante do seu efeito sobre a taxa de deposição e a morfologia da superfície, e quais desses parâmetros apresentam maior efeito sobre essas características finais do processo e como eles se comportam em termos de estabilidade do processo?

Hipótese 1 (H1): Se os parâmetros de processo forem investigados sistematicamente por meio de análise de correlação e análise de variância, então será possível identificar os parâmetros dominantes que governam tanto a taxa de deposição quanto a morfologia superficial.

1.1.1.2 Efeito da Composição do Eletrólito sobre Parâmetros-Chave

A composição química do eletrólito não somente modula as propriedades do depósito, mas também interage com os parâmetros operacionais, alterando fundamentalmente o comportamento do processo. A comparação entre diferentes formulações é essencial para a seleção racional de eletrólitos.

Questão Científica 2 (QC2): Como a velocidade de avanço do bocal e a corrente elétrica afetam a taxa de deposição e a morfologia da superfície do depósito em diferentes soluções eletrolíticas?

Hipótese 2 (H2): Se forem comparadas as soluções eletrolíticas contendo NH_4Cl e KCl sob diferentes combinações de velocidade de avanço e corrente elétrica, então será observado que diferentes aditivos nas soluções eletrolíticas resultam em alteração fundamental dos mecanismos de deposição e das janelas operacionais ótimas, devido à natureza dos íons presentes no eletrólito.

1.1.1.3 Efeito Combinado de Velocidade e Corrente

A interação entre parâmetros pode gerar efeitos sinérgicos ou antagônicos que não são previsíveis pela análise isolada de cada variável. A compreensão dessas interações é crucial para a otimização multiobjetivo do processo.

Questão Científica 3 (QC3): Como a morfologia da superfície e a taxa de deposição se comportam sob o efeito combinado dos parâmetros de velocidade de avanço do bocal e corrente elétrica?

Hipótese 3 (H3): Se forem analisadas as interações entre velocidade de avanço e corrente elétrica por meio de planejamento fatorial, então será possível identificar que esses parâmetros apresentam efeito sinérgico sobre a taxa de deposição, com valores máximos

alcançados combinando maiores valores de corrente elétrica e de velocidade de avanço do bocal, indicando que o aumento simultâneo de ambos os parâmetros maximiza a eficiência de deposição. Em contrapartida, para a morfologia superficial, espera-se um efeito antagônico, onde a combinação de valores mais baixos de corrente elétrica e velocidade de avanço do bocal resulta em menor rugosidade e maior uniformidade, demonstrando a existência de um trade-off fundamental entre produtividade (taxa de deposição) e qualidade superficial (morfologia).

1.1.2 Objetivos Específicos

Considerando as questões científicas e hipóteses mencionadas, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Investigar sistematicamente a influência dos principais parâmetros operacionais do processo DEJet — velocidade de avanço do bocal, densidade de corrente elétrica, distância entre eletrodos e vazão de solução eletrolítica — sobre a taxa de deposição, a morfologia superficial e a microestrutura dos depósitos de cobre.
- Avaliar diferentes formulações de solução eletrolítica quanto à modificação da morfologia do depósito.
- Estabelecer correlações quantitativas entre parâmetros de processo e características do depósito, por meio de análises estatísticas, visando à identificação de combinações de parâmetros que têm a melhor eficiência de deposição e formação de eletrodeposição com melhor homogeneidade.
- Caracterizar os depósitos obtidos por DEJet utilizando técnicas de interferometria óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para compreender os mecanismos associados à formação da microestrutura e às propriedades da morfologia da superfície resultantes.
- Comparar diferentes condições experimentais para determinar os regimes operacionais que maximizem a qualidade e a eficiência do processo.
- Aprimorar progressivamente o equipamento e o procedimento de MAE, visando o aumento da eficiência, confiabilidade e reprodutibilidade dos depósitos obtidos.
- Propor diretrizes para a otimização do DEJet na fabricação de microcomponentes tridimensionais.

1.2 JUSTIFICATIVA

A MAE representa uma convergência revolucionária entre os avanços fundamentais em eletrodeposição e as demandas crescentes por fabricação de precisão em escala micrométrica. O mercado global de manufatura aditiva, avaliado em USD 20,37 bilhões em 2023, projeta um crescimento exponencial para USD 88,28 bilhões até 2030 (“Additive Manufacturing Market Summary”, 2025), impulsionado por inovações tecnológicas que transcendem as limitações dos processos convencionais baseados em energia térmica.

Os avanços tecnológicos recentes na eletrodeposição têm redefinido fundamentalmente as possibilidades da MAE. Essas inovações incluem técnicas de revestimentos multicamadas que permitem a deposição de revestimentos que combinam diferentes metais ou ligas, oferecendo uma gama de propriedades funcionais ajustáveis (“Innovations in Electroplating Technology What’s New in 2024?”, 2025).

A capacidade de criar estruturas multicamadas com propriedades graduais representa um avanço paradigmático que permite o projeto de componentes com funcionalidades específicas em diferentes regiões da mesma peça. O desenvolvimento de sistemas de controle de processo avançados e tecnologias de automação permite controle preciso de parâmetros de eletrodeposição, incluindo corrente elétrica, potencial elétrico, temperatura e composição do eletrólito (“What advancements or technologies are emerging to improve the efficiency or quality of electrodeposition?”, 2025). Esses avanços são fundamentais para a implementação industrial da MAE, permitindo repetibilidade e qualidade consistente em escala de produção.

Tecnologias, como eletrodeposição em solventes eutéticos profundos (classe de solventes formados pela mistura de dois ou mais compostos que, juntos, apresentam um ponto de fusão muito mais baixo do que seus componentes individuais, essa mistura é composta por um doador e um aceptor de ligação de hidrogênio), permitem a deposição de materiais que são difíceis ou impossíveis de processar em eletrólitos aquosos convencionais, expandindo significativamente a gama de materiais disponíveis para MAE. Além disso, a integração de materiais cerâmicos na eletrodeposição representa uma revolução tecnológica, permitindo a criação de revestimentos compósitos capazes de gerar superfícies multifuncionais com condutividade, resistência mecânica e propriedades especiais como superhidrofobicidade e autolubrificação (Walsh; Wang; Zhou, 2020).

O controle cristalográfico em escala nanométrica, viabilizado por técnicas como eletrodeposição epitaxial mediada por grafeno (Wright *et al.*, 2024) e aplicação de pulsos reversos (Pavithra *et al.*, 2015), permite a engenharia precisa da microestrutura, resultando em

depósitos com propriedades mecânicas e funcionais otimizadas (Jin *et al.*, 2021; Sharma; Kar, 2015).

No contexto de aplicações, a MAE mostra elevado potencial em setores estratégicos. Na área biomédica, destaca-se a fabricação de implantes neurológicos com interfaces de alta resolução e revestimentos biocompatíveis (Tamurejo-Alonso; González-Martín; Pacha-Olivenza, 2023); em energia, contribui para o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento e conversão com elevada densidade energética (Clark; Qu; Ivey, 2015); na eletrônica e optoeletrônica, viabiliza semicondutores e filmes finos com elevada qualidade cristalina (Pauporté; Lincot, 2000).

A relevância científica desta pesquisa é fundamentada na convergência de múltiplas fronteiras tecnológicas em um *framework* integrado de MAE. A capacidade de fabricar componentes multifuncionais com propriedades graduais e controle cristalográfico oferece potencial transformador para indústrias estratégicas, incluindo aeroespacial, biomédica, eletrônica e energia.

O impacto tecnológico potencial estende-se à criação de uma nova classe de materiais funcionais que combinam propriedades metálicas, cerâmicas e cristalográficas em configurações otimizadas para aplicações específicas. Essa capacidade representa avanço em direção à fabricação de materiais sob medida com funcionalidades integradas.

Nesse contexto, essa pesquisa contribui para estabelecer fundamentos científicos para a próxima geração de tecnologias de manufatura aditiva, desenvolvendo estratégias de otimização e controle de processos de eletrodeposição avançados a fim de transformar a MAE em uma alternativa superior aos processos convencionais para aplicações de alta precisão e funcionalidade avançada, estabelecendo novos paradigmas para fabricação de precisão em escala micrométrica.

1.3 ORIGINALIDADE

A originalidade do trabalho se manifesta em três dimensões principais. Primeiro, a investigação sistemática de composições eletrolíticas inovadoras, especificamente a utilização de cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de potássio (KCl) como aditivos em soluções de sulfato de cobre para o processo DEJet, representa uma contribuição inédita à literatura científica. Enquanto esses aditivos são conhecidos em processos convencionais de eletrodeposição, sua aplicação e caracterização no contexto específico da manufatura aditiva eletroquímica por jato ainda não haviam sido sistematicamente exploradas. A comparação direta entre os efeitos

desses dois sais revela mecanismos de complexação e transporte iônico distintos, demonstrando que a natureza dos cátions (NH_4^+ em comparação ao K^+) modula não somente a morfologia do depósito, mas também a janela operacional de estabilidade do processo, um aspecto crítico para a repetibilidade industrial.

Segundo, o estudo apresenta uma caracterização topográfica quantitativa sem precedentes na literatura de DEJet, aplicando análise estatística rigorosa aos parâmetros de rugosidade (Ra, Rq, Rz, Rt, Rp, Rsk e Rku) e ondulação (Wa, Wq e Wt) da morfologia superficial dos depósitos. A maioria dos trabalhos anteriores limita-se a avaliações qualitativas por microscopia eletrônica de varredura ou, quando muito, medições pontuais de rugosidade. Esta pesquisa, ao contrário, emprega interferometria a laser para obter perfis tridimensionais completos e aplica tratamento estatístico aos dados, permitindo a quantificação da variabilidade do processo e a identificação de tendências sistemáticas em função dos parâmetros operacionais. Essa abordagem não somente eleva o rigor científico da caracterização, mas também fornece métricas objetivas e reprodutíveis que podem ser utilizadas como critérios de otimização e controle de qualidade.

Terceiro, a pesquisa estabelece, pela primeira vez, mapas de processo que correlacionam múltiplos parâmetros operacionais (corrente elétrica, velocidade de avanço, vazão e distância entre eletrodos) com múltiplas características do depósito (taxa de deposição, rugosidade, ondulação, tamanho de grão e microdureza), revelando interações sinérgicas e antagônicas que não são evidentes na análise univariada. Essa abordagem multivariada permite a identificação de relações fundamentais, como a associação entre produtividade (taxa de deposição) e qualidade superficial (rugosidade), fornecendo subsídios para a tomada de decisão em cenários de otimização multiobjetivo.

Em resumo, a presente pesquisa propõe uma abordagem integrada e original que articula experimentação sistemática, caracterização multiescala avançada e análise estatística robusta para estabelecer correlações quantitativas entre os parâmetros de processo do DEJet e as propriedades funcionais dos depósitos de cobre. Diferentemente de estudos anteriores que se concentram em aspectos isolados do processo, esta tese adota uma perspectiva holística que considera simultaneamente a taxa de deposição, a morfologia superficial, a microestrutura cristalina e as propriedades mecânicas, permitindo a identificação de relações complexas e não lineares que governam o comportamento do sistema eletroquímico. Adicionalmente, a tese contribui para o avanço tecnológico da área ao desenvolver e caracterizar um sistema experimental robusto e automatizado de DEJet, superando limitações operacionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda o estado da arte da Manufatura Aditiva Eletroquímica (MAE), descrevendo e detalhando seus princípios físicos, equipamentos, parâmetros de processo e particularidades. Para tanto, inicialmente, é apresentada uma introdução à eletroquímica para fundamentação teórica do tema. Em seguida, são traçados pontos importantes dos estudos científicos sobre eletrodeposição, expondo os princípios físico-químicos e citando materiais e métodos importantes para o desenvolvimento comercial da MAE. Adicionalmente, é apresentada a história da MAE, com uma descrição detalhada das técnicas desenvolvidas, bem como uma análise dos procedimentos estabelecidos pelos pesquisadores, destacando e discutindo os principais pontos das pesquisas nesse campo. Este capítulo também apresenta uma discussão acerca do cobre, destacando sua relevância industrial e enfatizando sua aplicação nos processos de eletrodeposição e manufatura aditiva eletroquímica. Por fim, são abordados os principais métodos de caracterização empregados em materiais obtidos por eletrodeposição.

2.1 FUNDAMENTOS DA ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é um processo eletroquímico amplamente empregado na fabricação de filmes metálicos e na modificação superficial de materiais, fundamentado na deposição controlada de íons metálicos provenientes de uma solução eletrolítica sobre um substrato condutor, mediante a aplicação de corrente elétrica. Esse método possibilita a formação de camadas metálicas com características morfológicas, estruturais e funcionais ajustáveis por meio da variação de parâmetros como densidade de corrente elétrica, composição do eletrólito, pH, temperatura e tempo de deposição, sendo crucial em aplicações que vão desde recobrimentos protetivos e decorativos até a fabricação de dispositivos micro e nanoestruturados (Low; Wills; Walsh, 2006; Paunovic; Sclesinger, 2006).

A eletrodeposição constitui um processo eletroquímico de alta complexidade que envolve uma sequência integrada de fenômenos físico-químicos, estruturados em etapas fundamentais e interdependentes. Este processo, regido por princípios termodinâmicos e cinéticos bem estabelecidos, representa um dos métodos mais versáteis para a modificação controlada de superfícies condutoras. A compreensão aprofundada dos mecanismos subjacentes a cada etapa possibilita o controle preciso da formação de revestimentos metálicos com propriedades específicas, permitindo a manipulação da microestrutura, morfologia superficial e características funcionais do depósito (Li *et al.*, 2022b).

Durante o último quartil do século XX, a eletrodeposição deixou de ser considerada uma técnica empírica voltada majoritariamente à proteção e acabamento superficial para se consolidar como uma tecnologia estratégica de alto desempenho, aplicada em escala industrial nos setores de microeletrônica, microssistemas e revestimentos funcionais. O progresso foi impulsionado por avanços na compreensão dos mecanismos eletroquímicos fundamentais, pelo desenvolvimento de modelagens numéricas complexas e pelo uso crescente de técnicas experimentais in situ com resolução atômica, como microscopia de varredura por tunelamento (STM) e microscopia de força atômica (AFM), que permitiram elucidar processos de nucleação, crescimento e influência de aditivos em escala nanométrica. No campo industrial, destaca-se a introdução da eletrodeposição de cobre em dispositivos semicondutores, o uso de ligas magnéticas para cabeçotes de leitura e gravação, e a fabricação de estruturas tridimensionais (3D) para sistemas microeletromecânicos (MEMS) via processos híbridos como a tecnologia LIGA (*Lithography, Galvanoformung und Abformung*) (Landolt, 2002).

2.1.1 Princípios Eletroquímicos

A eletroquímica é definida como a ciência que estuda a relação entre fenômenos químicos e elétricos, abordando processos químicos que envolvem a transferência de carga elétrica. A unidade eletroquímica mais simples consiste em um condutor iônico (solução eletrolítica) intercalado entre dois condutores eletrônicos (eletrodos). É nesse sistema que ocorrem as reações eletroquímicas, permitindo a conversão entre corrente eletrônica e iônica (Bard; Faulkner; White, 2022).

Uma reação eletroquímica ocorre por meio da transferência de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito, sendo essa transferência realizada por elétrons. A transferência de elétrons acontece quando um elétron é cedido ou recebido entre o eletrodo e uma espécie química presente na solução eletrolítica. Esse processo envolve geralmente a oxidação de um átomo ou molécula (perda de elétrons) e a redução de outra (ganho de elétrons). Paralelamente, a transferência de íons ocorre por meio da migração de íons via interface eletrodo-eletrólito. Esses íons podem se deslocar do eletrólito para o eletrodo, onde são neutralizados, ou do eletrodo para o eletrólito, onde são gerados (Kolb, 2001).

Em uma célula eletroquímica, as reações ocorrem em duas regiões distintas. A oxidação acontece no eletrodo denominado ânodo. Os elétrons liberados na oxidação no ânodo passam por um circuito externo até o outro eletrodo, denominado cátodo, onde eles provocam a reação

química de redução. O circuito se balanceia com íons que transportam cargas elétricas através da solução eletrolítica que envolve os eletrodos (Averill; Eldredge, 2006).

As reações eletroquímicas podem ocorrer espontânea ou induzidamente. As reações espontâneas são favorecidas pela tendência de uma substância com maior potencial de redução padrão sofrer redução. O potencial de redução, por sua vez, representa a medida da capacidade de uma espécie química ganhar elétrons e, consequentemente, ser reduzida. O potencial de redução é expresso em volts (V) e determinado em relação a um eletrodo de referência, geralmente o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), cujo potencial de redução é definido como 0,00 V. Cada espécie química possui um potencial de redução característico, refletindo sua capacidade de aceitar elétrons (Newman; Thomas-Alyea, 2004).

Em reações químicas não espontâneas, a energia elétrica fornecida ao sistema é utilizada para forçar uma reação que não ocorreria naturalmente. Um processo eletroquímico que utiliza energia elétrica para induzir a ocorrência da reação química não espontânea é chamado de eletrólise. Para a eletrólise ocorrer, é necessário aplicar uma diferença de potencial superior à diferença entre os potenciais de redução dos eletrodos envolvidos. Quanto maior for a diferença entre os potenciais de redução dos reagentes, maior será o potencial elétrico necessário para iniciar a reação (Newman; Thomas-Alyea, 2004).

Durante a eletrólise, o ânodo adquire uma carga positiva, por ser o ponto onde os elétrons são removidos, devido à diferença de potencial elétrico aplicada pela fonte de energia. Isso faz com que os íons negativos da solução (ânions) sejam atraídos para sua superfície. Ao chegarem ao ânodo, esses ânions perdem elétrons devido à atração exercida pela carga positiva, sofrendo oxidação e se convertendo em átomos neutros. Simultaneamente, o cátodo, que possui carga negativa, recebe elétrons forçados pelo circuito externo. Os íons positivos da solução (cátions) são direcionados ao cátodo, onde ganham elétrons e passam pelo processo de redução (Bagosky, 2006).

A eletrólise em soluções aquosas também pode levar à oxidação e/ou redução da água, e os produtos da eletrólise dependem da natureza das espécies químicas presentes. Geralmente, as substâncias com menor potencial de redução seriam preferencialmente oxidadas no ânodo. No entanto, o potencial elétrico necessário para induzir uma dada reação pode ser consideravelmente superior ao indicado pela diferença de potenciais dos eletrodos, devido ao sobrepotencial (ou sobretensão), o qual é a diferença entre o potencial padrão do eletrodo e o potencial real necessário para provocar a eletrólise (Chang; Goldsby, 2016).

Importante destacar que, em sistemas complexos, a presença de múltiplas espécies químicas e variações operacionais (como temperatura, agitação e composição do eletrólito)

pode afetar significativamente a seletividade e o rendimento dos produtos eletroquímicos, tornando imprescindível o controle rigoroso dos parâmetros de processo (Paunovic; Schlesinger, 2010).

A análise quantitativa da eletrólise é regida pelas Leis de Faraday, segundo as quais a quantidade de substância transformada é diretamente proporcional à carga elétrica transferida. Essa relação é descrita pela equação:

$$m = \frac{Q.M}{n.F} \quad (1)$$

Em que m representa a massa da substância depositada ou consumida (g), Q é a carga elétrica total (C), M é a massa molar da espécie (g/mol), n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday (96.485 C/mol) (Bagosky, 2006; Chang; Goldsby, 2016).

2.1.2 Etapas Fundamentais do Processo de Eletrodeposição

A natureza multifacetada do processo de eletrodeposição envolve fenômenos que ocorrem simultaneamente em diferentes escalas espaciais e temporais, desde o transporte macroscópico de espécies iônicas na solução até interações atômicas na interface eletrodo-eletrólito. A qualidade final do revestimento metálico — incluindo sua homogeneidade, adesão ao substrato, microestrutura cristalina e propriedades mecânicas — é determinada pela interação sinérgica entre estas etapas e pelos parâmetros operacionais do sistema eletroquímico (Bard; Faulkner; White, 2022; Newman; Thomas-Alyea, 2004).

2.1.2.1 Transporte de Massa em Fase Líquida

O processo de eletrodeposição inicia-se com o transporte dos íons metálicos através da solução eletrolítica até a interface do eletrodo, onde ocorrerá a subsequente redução eletroquímica. Este transporte de massa é governado por três mecanismos fundamentais que atuam simultaneamente, embora com contribuições relativas que variam conforme as condições operacionais do sistema (Bagosky, 2006; Oldham; Myland, 1994).

O primeiro mecanismo é a difusão, que consiste no movimento espontâneo de espécies iônicas induzido por gradientes de concentração no eletrólito. Este fenômeno é quantitativamente descrito pelas Leis de Fick, onde o fluxo difusional (J_{dif}) é proporcional ao

gradiente de concentração (∇C) e ao coeficiente de difusão (D) característico da espécie iônica no meio específico (Bard; Faulkner; White, 2022):

$$\vec{J}_{dif} = -D\boldsymbol{\nabla} C \tag{2}$$

A primeira Lei de Fick descreve o fluxo em estado estacionário, enquanto a segunda Lei de Fick expressa a variação temporal da concentração em um ponto específico do eletrólito (Bard; Faulkner; White, 2022):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\boldsymbol{\nabla}^2 C \tag{3}$$

O segundo mecanismo é a migração eletrostática, que corresponde ao movimento direcionado de espécies carregadas sob influência do campo elétrico estabelecido entre os eletrodos. Este fenômeno é governado por uma forma modificada da Lei de Ohm aplicável a sistemas eletrolíticos, onde o fluxo migracional (J_{mig}) depende da mobilidade iônica (u), da concentração da espécie (C), da carga iônica (z), da constante de Faraday (F) e do gradiente de potencial elétrico ($\nabla\phi$) (Bard; Faulkner; White, 2022):

$$\vec{J}_{mig} = -uzFC\boldsymbol{\nabla}\phi \tag{4}$$

O terceiro mecanismo é a convecção, que envolve o transporte de massa promovido pelo movimento macroscópico do fluido eletrolítico. Este movimento pode ser natural (resultante de gradientes de densidade ou temperatura) ou forçado (induzido por agitação mecânica, borbulhamento de gás ou fluxo hidrodinâmico). O fluxo convectivo (J_{conv}) é proporcional à concentração da espécie (C) e à velocidade do fluido ($\vec{v}$) (Bard; Faulkner; White, 2022):

$$\vec{J}_{conv} = C\vec{v} \tag{5}$$

A contribuição relativa destes três mecanismos determina o fluxo total de espécies iônicas (J_{tot}), em direção ao eletrodo, conforme expresso pela equação de Nernst-Planck (Bard; Faulkner; White, 2022; Newman; Thomas-Alyea, 2004):

$$\vec{J}_{tot} = -D\boldsymbol{\nabla} C - uzFC\boldsymbol{\nabla}\phi + C\vec{v} \tag{6}$$

A eficiência do transporte de massa exerce influência determinante sobre a uniformidade do depósito metálico, a taxa de deposição e a formação de gradientes de concentração na camada de difusão adjacente ao eletrodo. Em sistemas eletroquímicos onde o transporte de massa constitui a etapa limitante do processo global, a corrente máxima (corrente limite) é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão e inversamente proporcional à espessura da camada de difusão de Nernst (BAGOSKY, 2006; PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2010).

2.1.2.2 Pré-conversão e Interações na Interface Eletrodo-Eletrólito

Após o transporte através da solução, os íons metálicos alcançam a interface eletrodo-eletrólito, onde ocorre a etapa de pré-conversão. Esta fase intermediária, frequentemente negligenciada em descrições simplificadas do processo de eletrodeposição, envolve interações complexas entre os íons solvatados (rodeados por moléculas do solvente) e a superfície do eletrodo, resultando em transformações estruturais e eletrônicas que precedem a transferência de carga propriamente dita (Bard; Faulkner; White, 2022; Kolb, 2001).

Na região interfacial, os íons metálicos, tipicamente coordenados por moléculas de solvente ou por ligantes específicos (complexados), sofrem uma reorganização estrutural que pode incluir a dessolvatação parcial ou total (remoção das moléculas de solvente que estabilizam uma espécie em solução), a reorientação de ligantes e a adsorção específica na superfície do eletrodo. Esta reorganização é energeticamente necessária para posicionar o íon em uma configuração favorável à subsequente transferência eletrônica (Bard; Faulkner; White, 2022; Landolt, 2002).

A estrutura da dupla camada elétrica (região interfacial onde ocorre a separação de cargas elétricas, criando um campo elétrico intenso) na interface eletrodo-eletrólito exerce influência significativa nesta etapa. Conforme o modelo de Stern-Grahame, esta região interfacial é composta por camadas com propriedades distintas: a camada interna de Helmholtz (IHP), onde ocorre adsorção específica de íons parcialmente dessolvatados; a camada externa de Helmholtz (OHP), que contém íons solvatados; e a camada difusa, caracterizada por uma distribuição de íons que se estende para o seio da solução com decaimento exponencial da concentração de contra-íons (Bagosky, 2006; Newman; Thomas-Alyea, 2004).

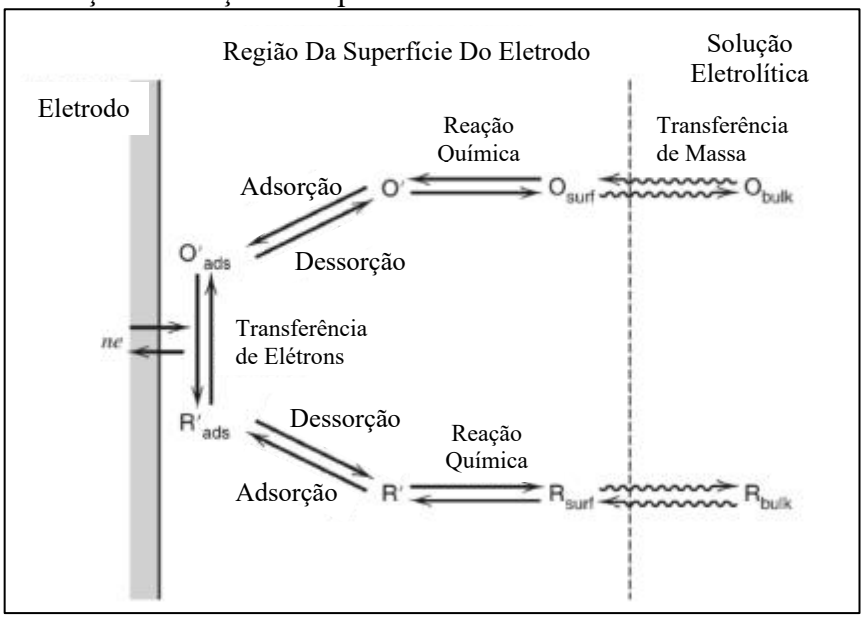
A energia de ativação associada à reorganização estrutural dos íons na interface pode constituir uma barreira significativa para o processo global de eletrodeposição, especialmente em sistemas envolvendo íons fortemente solvatados ou complexados. A presença de aditivos

específicos no eletrólito pode modificar estas interações interfaciais, alterando a cinética do processo e, consequentemente, as características morfológicas do depósito resultante (Landolt, 2002; Paunovic; Schlesinger, 2010).

2.1.2.3 Transferência de Carga

A transferência de carga constitui o cerne do processo eletroquímico, envolvendo a transferência de elétrons entre o eletrodo e as espécies iônicas adsorvidas em sua superfície. Esta etapa é iniciada com a fixação dos íons em sítios energeticamente favoráveis da superfície do eletrodo, seguida pela transferência eletrônica propriamente dita e pela subsequente dessorção dos átomos metálicos formados. Uma representação gráfica esquemática da transferência de carga do processo eletroquímico que ocorre na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica é mostrada na Figura 2.1. Nessa imagem, "*ne*" representa os elétrons que entram ou saem do eletrodo, dependendo se o processo é de oxidação ou redução. As espécies da solução O e R (oxidadas e reduzidas) podem adsorver-se (fixar-se) à superfície do eletrodo, tornando-se O'_{ads} e R'_{ads} e, também, podem dessorver-se, retornando à solução. Antes ou depois da adsorção, espécies como O_{surf} ou R_{surf} podem sofrer reações químicas (como hidrólise, complexação, etc.) na interface (Bard; Faulkner; White, 2022; Oldham; Myland, 1994).

Figura 2.1 – Representação esquemática do mecanismo de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito durante a eletrodeposição: reações químicas superficiais, adsorção/dessorção de espécies e transferência eletrônica



Fonte: Adaptado de Bard; Faulkner; White (2022).

O processo de transferência de carga é governado pelas Leis de Faraday, que estabelecem uma relação direta entre a quantidade de carga elétrica transferida e a massa de material depositado. A primeira Lei de Faraday estabelece que a massa depositada (m) é proporcional à carga elétrica (Q) que flui através do sistema:

$$m = \frac{M}{zF} \cdot Q \tag{7}$$

Em que M representa a massa molar da espécie depositada, z é o número de elétrons transferidos por íon e F é a constante de Faraday (96.485 C/mol). A segunda Lei de Faraday estabelece que, para uma mesma quantidade de carga elétrica, as massas de diferentes substâncias depositadas são proporcionais às suas massas equivalentes (Bagosky, 2006; Bard; Faulkner; White, 2022).

A cinética da transferência de carga é adequadamente descrita pela equação de Butler-Volmer, que relaciona a densidade de corrente (j) com o sobrepotencial aplicado (η):

$$j = j_0 \left[exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right)\right] \tag{8}$$

em que j_0 representa a densidade de corrente de troca (uma medida da atividade eletroquímica intrínseca da interface), α_a e α_c são os coeficientes de transferência anódico e catódico (tipicamente próximos a 0,5), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Esta equação evidencia a dependência exponencial da taxa de reação eletroquímica em relação ao sobrepotencial aplicado, característica fundamental dos processos faradaicos (que envolvem transferência direta de elétrons entre um eletrodo e espécies químicas na solução, resultando em reações de oxidação ou redução) (Bard; Faulkner; White, 2022; Newman; Thomas-Alyea, 2004).

A transferência de carga é particularmente sensível às condições físico-químicas na interface eletrodo-eletrólito, incluindo a natureza do material do eletrodo, a composição da solução eletrolítica, a presença de espécies adsorvidas e o potencial eletroquímico. Estas variáveis influenciam diretamente a energia de ativação do processo e, consequentemente, a taxa de deposição e as características do depósito formado (Low; Wills; Walsh, 2006; Paunovic; Schlesinger, 2010).

2.1.2.4 Eletrocristalização e Formação do Depósito Metálico

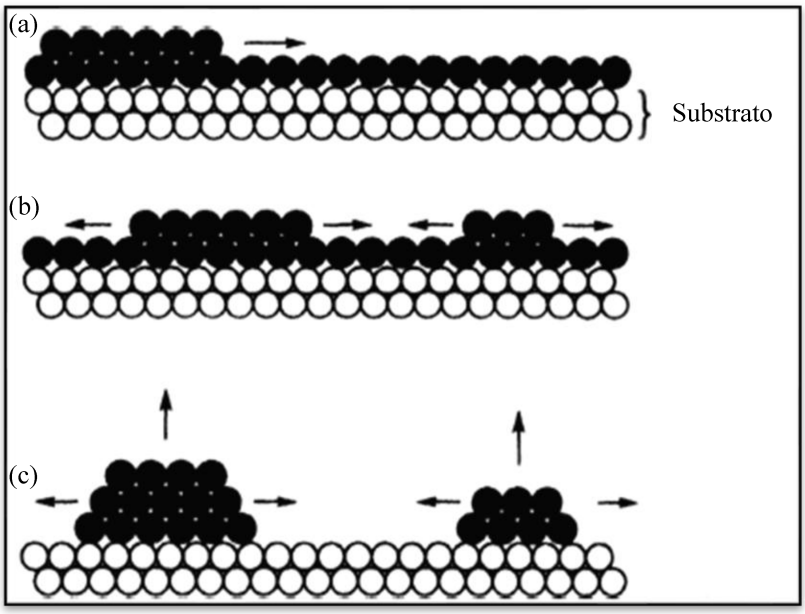
A etapa final do processo de eletrodeposição, denominada eletrocristalização, envolve a incorporação dos átomos metálicos recém-formados na estrutura cristalina em desenvolvimento na superfície do eletrodo. Esta fase determina fundamentalmente a microestrutura e as propriedades físico-químicas do revestimento metálico resultante (Bard; Faulkner; White, 2022; Paunovic; Schlesinger, 2010).

O processo de eletrocristalização inicia-se com a nucleação, que pode ocorrer por mecanismos distintos, dependendo das condições do sistema. Na nucleação homogênea, os átomos metálicos se organizam espontaneamente em regiões de alta energia superficial, formando núcleos cristalinos sem a influência de características preexistentes no substrato. Este mecanismo é energeticamente desfavorável e ocorre predominantemente em condições de elevado sobrepotencial (Kolb, 2001; Paunovic; Schlesinger, 2010).

Em contrapartida, a nucleação heterogênea — mecanismo predominante na maioria dos sistemas práticos de eletrodeposição — ocorre preferencialmente em regiões específicas do substrato, como defeitos cristalográficos, contornos de grão, impurezas superficiais ou irregularidades topográficas. Estas regiões apresentam maior energia superficial e, consequentemente, menor barreira energética para a formação de núcleos cristalinos. A predominância da nucleação heterogênea explica a tendência natural à formação de depósitos com superfícies irregulares e não uniformes, característica que frequentemente contraria os objetivos da galvanoplastia industrial (Kolb, 2001; Landolt, 2002).

Após a formação dos núcleos iniciais, o crescimento do depósito pode prosseguir por dois mecanismos principais: o crescimento bidimensional em camadas (*layer growth*) ou o crescimento tridimensional de cristalitos (nucleação-coalescência). No crescimento em camadas, os átomos metálicos são incorporados preferencialmente nas bordas de camadas atômicas em expansão lateral, resultando em depósitos com superfícies relativamente lisas. Este mecanismo é favorecido em condições de baixo sobrepotencial e elevada mobilidade superficial dos átomos (Low; Wills; Walsh, 2006; Paunovic; Schlesinger, 2010). Uma representação esquemática dessas duas formas da eletrocristalização é mostrada na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Representação esquemática dos mecanismos de eletrocristalização na eletrodeposição: (a) e (b) crescimento da camada; (c) mecanismo de nucleação-coalescência



Fonte: Adaptado de Paunovic; Schlesinger (2010).

O crescimento por nucleação-coalescência, por sua vez, envolve uma sequência de quatro estágios distintos: (1) formação de núcleos isolados e seu crescimento para cristalitos tridimensionais (TDC), (2) coalescência progressiva destes cristalitos, (3) formação de uma rede interconectada de material depositado, e (4) desenvolvimento de um revestimento contínuo. Este mecanismo predomina em condições de elevado sobrepotencial e resulta tipicamente em depósitos com maior rugosidade superficial (Landolt, 2002; Paunovic; Schlesinger, 2010).

A competição entre os processos de nucleação e crescimento é fortemente influenciada pelo potencial catódico aplicado. Sobrepotenciais elevados favorecem a formação de novos núcleos em detrimento do crescimento dos núcleos existentes, resultando em depósitos com grãos refinados. Em contrapartida, sobrepotenciais moderados privilegiam o crescimento dos núcleos já formados, produzindo depósitos com grãos mais desenvolvidos. Esta relação entre o sobrepotencial e a microestrutura do depósito constitui um princípio fundamental para o controle das propriedades do revestimento eletrodepositado (Bard; Faulkner; White, 2022; Paunovic; Schlesinger, 2010).

2.1.3 Modificação do Processo de Eletrocristalização

A qualidade final de um depósito eletroquímico é determinada pela interação complexa entre múltiplos fatores, incluindo a taxa de deposição, a difusão superficial dos átomos, a densidade de corrente de troca e as características estruturais do substrato. Em aplicações que exigem revestimentos com propriedades específicas, como baixa rugosidade superficial ou microestrutura controlada, torna-se necessário modificar deliberadamente o processo natural de eletrocristalização (Kolb, 2001; Landolt, 2002).

Uma estratégia amplamente empregada para este fim consiste na incorporação de aditivos orgânicos ao eletrólito. Estas substâncias podem interagir com a superfície do eletrodo e com as espécies metálicas em solução, alterando significativamente os mecanismos de nucleação e crescimento. Dependendo de sua natureza química e concentração, os aditivos podem atuar como abrilhantadores (*brighteners*), niveladores (*levelers*), transportadores (*carriers*) ou agentes molhantes (*wetting agents*), cada qual exercendo efeitos específicos sobre a morfologia e microestrutura do depósito (Low; Wills; Walsh, 2006; Paunovic; Schlesinger, 2010).

Os abrilhantadores, como a sacarina, tioureia e compostos aromáticos sulfonados, promovem a formação de depósitos com grãos refinados e superfícies de elevada refletividade. Estes aditivos atuam tipicamente como inibidores localizados do crescimento cristalino, adsorvendo-se preferencialmente em sítios de alta energia e forçando a nucleação em regiões alternativas da superfície. O resultado é um depósito com tamanho de grão reduzido e menor rugosidade superficial (Landolt, 2002; Paunovic; Schlesinger, 2010).

Os niveladores, como polímeros de alta massa molecular e compostos nitrogenados específicos, promovem a deposição preferencial em microcavidades da superfície, resultando em um efeito de preenchimento que reduz progressivamente a rugosidade do depósito. Este comportamento é atribuído à adsorção preferencial dos niveladores em protuberâncias da superfície, onde o campo elétrico é mais intenso, inibindo localmente a deposição e redirecionando-a para as regiões côncavas (Low; Wills; Walsh, 2006; Paunovic; Schlesinger, 2010).

A modificação controlada do processo de eletrocristalização através de aditivos e parâmetros operacionais constitui um aspecto fundamental da engenharia de revestimentos eletrodepositados, permitindo a obtenção de depósitos com propriedades customizadas para aplicações específicas. A compreensão dos mecanismos subjacentes a estas modificações continua sendo objeto de intensa investigação científica, visando o desenvolvimento de

processos de eletrodeposição cada vez mais eficientes e versáteis (Bard; Faulkner; White, 2022; Landolt, 2002).

2.2 MANUFATURA ADITIVA ELETROQUÍMICA (MAE)

A manufatura aditiva eletroquímica (MAE), livremente traduzida de *Electrochemical Additive Manufacturing* (ECAM), informalmente conhecida como impressão 3D eletroquímica, desponta como uma alternativa promissora às técnicas convencionais de manufatura aditiva para a fabricação de micro e nanogeometrias metálicas. Fundamentada nos princípios da eletrodeposição, a MAE promove a formação de estruturas metálicas tridimensionais por meio da redução controlada de íons metálicos sobre substratos condutores, em um processo não térmico, camada por camada. (Ayalew; Han; Sakairi, 2023; Gu; Jiang, 2024; Siddiqui *et al.*, 2023)

A MAE baseia-se nos princípios fundamentais da eletrodeposição, de forma que a cinética destes processos é influenciada por diversos parâmetros, incluindo potencial elétrico aplicado, densidade de corrente elétrica, composição da solução eletrolítica, pH, temperatura e agitação. O controle preciso destes parâmetros é essencial para obter depósitos com as características desejadas em termos de morfologia, microestrutura e propriedades (Ayalew; Han; Sakairi, 2023).

A MAE apresenta diversas vantagens em comparação com as tecnologias convencionais de MA, conforme destacado por Siddiqui *et al.* (2023) e Xu *et al.* (2020):

- Operação em temperatura ambiente: elimina tensões residuais térmicas e distorções, resultando em componentes com propriedades mecânicas superiores.
- Alta resolução: capacidade de produzir estruturas com resolução micrométrica ou submicrométrica, permitindo a fabricação de componentes miniaturizados com alta precisão.
- Versatilidade de materiais: possibilidade de depositar diversos metais, ligas e materiais compósitos com propriedades específicas.
- Baixo consumo energético: processo energeticamente eficiente em comparação com métodos baseados em fusão térmica.
- Controle microestrutural: capacidade de controlar a microestrutura do depósito através da manipulação dos parâmetros de processo, resultando em propriedades personalizadas.

- Sustentabilidade ambiental: menor geração de resíduos e emissões em comparação com processos convencionais.

Contudo, o processo ainda apresenta certas restrições, tais como: uma taxa de deposição relativamente reduzida, implicando em menor velocidade de construção se comparada aos métodos térmicos de MA, impactando negativamente a produtividade; limitações quanto à precisão dimensional, especialmente na fabricação de geometrias complexas, em função de fenômenos como a distribuição heterogênea da corrente elétrica; restrição quanto à variedade de materiais processáveis, com aplicação predominantemente em metais e ligas condutoras, embora inovações recentes tenham possibilitado a incorporação de materiais compósitos; exigência de sistemas de controle avançados para garantir a estabilidade operacional durante longos ciclos de fabricação; e dificuldades relacionadas à escalabilidade do processo, particularmente na produção de peças com maiores dimensões. Apesar destas limitações, os avanços contínuos nas técnicas de MAE têm expandido progressivamente suas capacidades e aplicações, tornando-a uma tecnologia cada vez mais viável para a fabricação de componentes metálicos avançados (LI *et al.*, 2022).

A MAE engloba diversas técnicas específicas, cada uma com características, capacidades e limitações próprias. As principais técnicas de MAE, conforme identificadas na literatura recente (Ayalew; Han; Sakairi, 2023; Li *et al.*, 2022a; Siddiqui *et al.*, 2023), são: Deposição Eletroquímica Localizada (*Localized Electrochemical Deposition*); Eletrodo Confinado por Menisco (*Meniscus Confined Electrode*); Impressão Eletroquímica com Jato (*Jet Electrochemical Printing*); Eletrodeposição-hidrodinâmica Redox (*Electrohydrodynamic Redox Printing*); e Eletrodeposição Localizada por Microscopia de Força Atômica (*Fluidic Force Microscope Electrodeposition*).

As pesquisas científicas publicadas acerca da MAE também exploraram a implementação de variações no processo de eletrodeposição, com intuito de otimizar o processo de eletrodeposição e melhorar a qualidade do depósito, podendo ser citado: a aplicação de potencial elétrico contínuo ou pulsado (Lin *et al.*, 2010; Seol *et al.*, 2015); a agitação (Yeo; Choo, 2001) e o aquecimento do eletrólito (Wu *et al.*, 2021); e a utilização de vibração ultrassônica na solução eletrolítica durante a eletrodeposição (Yeo; Choo; Sim, 2002).

2.2.1 Deposição Eletroquímica Localizada (DEL)

A Deposição Eletroquímica Localizada (DEL), livremente traduzida de *Localized Electrochemical Deposition* (LED), foi a primeira tecnologia de MAE que surgiu,

possibilitando a fabricação de microestruturas metálicas tridimensionais com elevada precisão dimensional. Esta técnica emergiu como resposta à crescente demanda por métodos alternativos de microfabricação capazes de superar as limitações dos processos convencionais derivados da microeletrônica, particularmente no que concerne à fabricação de estruturas com elevada razão de aspecto e geometrias complexas (Madden; Hunter, 1996; Said, 2004).

O desenvolvimento da técnica surgiu a partir dos estudos publicados por (Schneir *et al.*, 1988; Wuu; Fan; Bard, 1989) que demonstraram a viabilidade da eletrodeposição de microlinhas utilizando um microeletrodo posicionado próximo a um substrato condutor, com aplicação de potencial elétrico entre ambos em meio a uma solução eletrolítica. Madden e Hunter (1996) formalizaram e desenvolveram sistematicamente o processo de DEL. Eles estabeleceram não somente a viabilidade técnica do processo, mas também seus fundamentos teóricos, incluindo a análise da transferência de massa, a distribuição do campo elétrico e a caracterização dos perfis de deposição. Os autores demonstraram a capacidade da técnica para fabricar estruturas tridimensionais complexas, como colunas cilíndricas e hélices, com dimensões micrométricas (diâmetros de aproximadamente 45 μm) e taxas de deposição de até 2 μm/s. (Madden; Hunter, 1996).

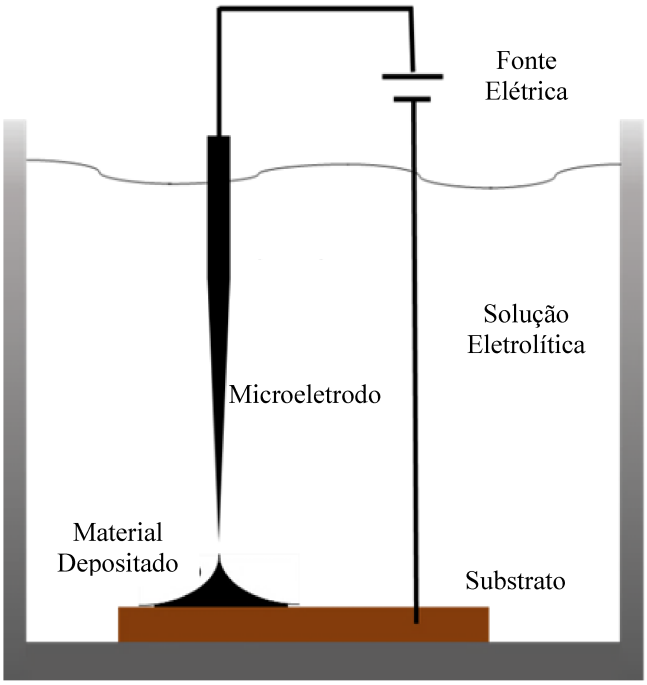
Em 1997, Hunter, Lafontaine e Madden consolidaram o desenvolvimento da técnica ao patentearem o método de "Microfabricação Tridimensional por Eletrodeposição Localizada e Usinagem Eletroquímica" (US005641391A). Esta patente expandiu o escopo da tecnologia, contemplando não apenas a deposição seletiva de material, mas também sua remoção localizada, estabelecendo assim as bases para um sistema integrado de manufatura aditiva e subtrativa em escala micrométrica (Hunter; Lafontaine; Madden, 1997).

A nomenclatura "Deposição Eletroquímica Localizada" foi posteriormente popularizada por Said (2004), que realizou uma revisão abrangente do estado da arte e sistematizou os principais aspectos do processo: descrição fundamental, otimização de parâmetros e modelagem teórica. Desde então, a DEL tem sido objeto de contínuo desenvolvimento, com diversos pesquisadores propondo variações e aprimoramentos visando melhorar o controle dimensional, a qualidade superficial, a microestrutura e a taxa de deposição (Lin *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2021; Yeo; Choo, 2001; Yeo; Choo; Sim, 2002).

O princípio fundamental da DEL baseia-se na distribuição não uniforme do campo elétrico quando um microeletrodo é posicionado próximo a um substrato condutor. Quando a distância entre o microeletrodo e o substrato é suficientemente pequena (tipicamente na ordem de dezenas a centenas de micrômetros), o campo elétrico concentra-se predominantemente na região diretamente abaixo da ponta do microeletrodo, resultando em uma densidade de corrente

elétrica significativamente maior nesta área (El-Giar *et al.*, 2000). Uma representação gráfica com a configuração básica da técnica DEL é apresentada na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Configuração esquemática do sistema de deposição eletroquímica localizada



Fonte: Adaptado de Madden; Hunter (1996).

Esta concentração localizada do campo elétrico induz a redução preferencial dos íons metálicos na região específica do substrato situada abaixo do microeletrodo, conforme representado pela reação genérica:

$$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M^{0} \tag{9}$$

Em que M^{n+} representa o íon metálico em solução, ne^{-} é o número de elétrons transferidos e M^{0}é o átomo metálico depositado (Paunovic; Schlesinger, 2010).

A construção de estruturas tridimensionais é realizada através do movimento controlado do microeletrodo em relação ao substrato, permitindo a deposição sequencial e seletiva de material metálico. À medida que o depósito cresce verticalmente, o microeletrodo é progressivamente elevado para manter uma distância constante em relação à superfície em crescimento, possibilitando assim a fabricação de estruturas com elevada razão de aspecto (Jansson; Thornell; Johansson, 2000; Said, 2004).

O processo de DEL, assim como na eletrodeposição, envolve complexos mecanismos de transporte de massa e transferência de carga, que determinam fundamentalmente a taxa de deposição, a morfologia e as propriedades do depósito. Estes mecanismos podem ser categorizados em três fenômenos principais: transporte de massa (íons metálicos), transporte de carga e nucleação e crescimento (Bard; Faulkner; White, 2022; Kamaraj; Sundaram, 2019).

O transporte dos íons metálicos da solução para a interface eletrodo-eletrólito ocorre por três mecanismos simultâneos: difusão, migração e convecção. A contribuição relativa destes mecanismos é influenciada por diversos fatores, incluindo a composição do eletrólito, a geometria do sistema, o potencial aplicado e a distância entre os eletrodos. Em condições típicas de DEL, o transporte de massa é frequentemente o fator limitante da taxa de deposição, especialmente em regiões de elevada densidade de corrente (Lin *et al.*, 2010).

A transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito constitui a etapa fundamental da reação eletroquímica. Na DEL, a transferência de carga é significativamente influenciada pela distribuição não uniforme do campo elétrico, resultando em variações espaciais na densidade de corrente e, consequentemente, na taxa de deposição (Volgin; Kabanova; Davydov, 2018).

Após a redução dos íons metálicos, os átomos formados participam dos processos de nucleação e crescimento cristalino, que determinam a microestrutura e morfologia do depósito. Estes processos são influenciados por diversos fatores, incluindo o sobrepotencial aplicado, a concentração de íons metálicos, a presença de aditivos e as características do substrato (Kamaraj; Sundaram, 2019; Lin *et al.*, 2010).

Na DEL, a elevada densidade de corrente localizada frequentemente resulta em condições de nucleação favoráveis, permitindo a formação de depósitos com grãos refinados. Contudo, a qualidade microestrutural e morfológica do depósito pode variar significativamente em função dos parâmetros operacionais, exigindo um controle preciso do processo para obtenção das propriedades desejadas (El-Giar *et al.*, 2000; Lin *et al.*, 2010).

A distribuição do campo elétrico constitui um aspecto fundamental da DEL, determinando diretamente a localização e o perfil do depósito formado. Madden e Hunter (1996) realizaram uma análise teórica da distribuição do campo elétrico para diferentes configurações de eletrodos, demonstrando que:

- A intensidade do campo elétrico é inversamente proporcional à distância entre o microeletrodo e o substrato, aumentando significativamente à medida que esta distância é reduzida.

- A distribuição espacial do campo elétrico é influenciada pela geometria do microeletrodo, sendo mais concentrada para eletrodos com pontas afiadas.
- O isolamento lateral do microeletrodo contribui para a concentração do campo elétrico, reduzindo o espalhamento lateral das linhas de campo.

O perfil de deposição resultante é determinado pela distribuição da densidade de corrente elétrica na superfície do substrato, que por sua vez é função da distribuição do campo elétrico. Em condições ideais, o perfil de deposição apresenta simetria radial em torno do eixo do microeletrodo, com taxa de deposição máxima diretamente abaixo da ponta do eletrodo e decaimento gradual nas regiões periféricas (Said, 2004; Volgin; Kabanova; Davydov, 2018).

Diversos modelos matemáticos têm sido propostos para descrever a distribuição do campo elétrico e o perfil de deposição na DEL. Estes modelos variam desde aproximações analíticas simplificadas até simulações numéricas complexas baseadas em métodos de elementos finitos ou diferenças finitas (Kamaraj; Sundaram, 2019; Volgin; Kabanova; Davydov, 2018).

Kamaraj e Sundaram (2019) desenvolveram um modelo matemático abrangente para prever a taxa de deposição e a altura da camada depositada em função dos parâmetros operacionais, considerando tanto os aspectos eletroquímicos quanto os geométricos do processo. Este modelo demonstrou boa concordância com resultados experimentais sendo utilizado para otimização de parâmetros em aplicações específicas. O modelo matemático desenvolvido pelos autores parte da Lei de Faraday, obtendo uma equação na qual a taxa de crescimento da altura da camada ($\frac{dh}{dt}$) depende da densidade de corrente elétrica instantânea ($i(t)$) e da eficiência de corrente (ϵ). E o cálculo da densidade de corrente é obtido pela lei de Fick, considerando o transporte de massa por difusão. Assim, o modelo matemático obtido para a altura da camada depositada é dado por:

$$h = \frac{\epsilon . M_{Ni} . D}{\rho_{Ni}} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \cdot \frac{L_w}{v_s} \tag{10}$$

Em que M_{Ni} é a massa molar do níquel, ρ_{Ni} é a densidade do níquel, D é o coeficiente de difusão, C é a concentração local de íons Ni^{2+}, L_w é a largura da ferramenta e v_s é a velocidade de varredura do eletrodo.

2.2.1.1 Variáveis Operacionais e Parâmetros de Processo

O desempenho e as características do processo DEL são influenciados por diversas variáveis operacionais, cuja otimização é essencial para a obtenção de depósitos com as propriedades desejadas. As principais variáveis incluem: potencial elétrico, distância entre eletrodos, geometria e material do eletrodo e composição da solução eletrolítica (Xu *et al.*, 2020).

2.2.1.1.1 Potencial Elétrico e Regime de Corrente

O potencial elétrico aplicado entre o microeletrodo e o substrato constitui um dos parâmetros mais críticos da DEL, influenciando diretamente a taxa de deposição, a distribuição espacial do depósito e suas características microestruturais. Estudos experimentais demonstram que:

- Potenciais elétricos mais elevados resultam em maiores taxas de deposição, porém podem comprometer a qualidade do depósito devido à formação de hidrogênio e à incorporação de impurezas (El-Giar *et al.*, 2000; Said, 2004).
- A faixa de potencial elétrico ótima varia em função do sistema metal-eletrólito específico, sendo tipicamente entre 2 e 5 V para deposição de cobre e níquel em soluções aquosas (El-Giar *et al.*, 2000; Yeo; Choo, 2001).
- O regime de corrente elétrica (contínua ou pulsada) exerce influência significativa sobre as propriedades do depósito. Lin *et al.* (2010) demonstraram que a implementação de corrente pulsada na DEL de cobre permite um controle mais preciso da morfologia e da estrutura interna do depósito. Os autores observaram que tensões mais baixas (aproximadamente 2,8 V) combinadas com baixa razão entre os tempos de cada ciclo de tensão aplicada (próxima a 0,1) resultam em colunas com diâmetro uniforme, estrutura interna compacta e superfície lisa.

2.2.1.1.2 Distância entre Eletrodos

A distância entre o microeletrodo e o substrato (ou a superfície em crescimento) constitui um parâmetro crítico na DEL que influencia diretamente a distribuição do campo

elétrico e, consequentemente, o perfil e a taxa de deposição. Estudos experimentais apontaram que:

- Distâncias menores (iguais ao diâmetro do eletrodo) resultam em campos elétricos mais intensos e localizados, favorecendo a deposição seletiva com maior resolução espacial (El-Giar *et al.*, 2000; Madden; Hunter, 1996).
- A faixa típica de distância entre eletrodos varia de 10 μm a 500 μm, dependendo das dimensões do microeletrodo e das características desejadas para o depósito (Said, 2004; Wang; Xiao; He, 2016).
- O controle preciso e dinâmico desta distância durante o processo é essencial para manter condições de deposição consistentes à medida que a estrutura cresce verticalmente. Diversos sistemas de controle têm sido propostos, incluindo métodos baseados em monitoramento da impedância, sensores de força e sistemas ópticos (Seol *et al.*, 2005; Sundaram, 2019).

2.2.1.1.3 Geometria e Material do Microeletrodo

As características do microeletrodo exercem influência significativa sobre o desempenho do processo DEL, afetando a distribuição do campo elétrico, a resolução espacial e a estabilidade operacional. Os principais aspectos incluem:

- Diâmetro da ponta: microeletrodos com pontas mais finas permitem maior resolução espacial, porém podem apresentar limitações quanto à estabilidade mecânica e à máxima corrente elétrica suportada. Choo; Yeo; Tan (2004) investigaram sistematicamente o efeito do diâmetro do eletrodo na DEL de níquel, demonstrando que diâmetros entre 25 μm e 120 μm resultam em taxas de deposição de 0,4 μm/s a 1,0 μm/s, com resolução espacial proporcional ao diâmetro utilizado.
- Material: o material do microeletrodo deve apresentar elevada condutividade elétrica e estabilidade química no meio eletrolítico. Platina, ouro, tungstênio e aço inoxidável são materiais comumente utilizados (El-Giar *et al.*, 2000; Said, 2004).
- Isolamento lateral: o isolamento das paredes laterais do microeletrodo, deixando exposta somente a ponta, contribui para a concentração do campo elétrico e melhoria da resolução espacial. Diversos materiais isolantes têm sido empregados, incluindo vidro, resinas epóxi e polímeros (El-Giar *et al.*, 2000; Madden; Hunter, 1996).

2.2.1.1.4 Composição do Eletrólito e Aditivos

A composição da solução eletrolítica exerce influência determinante sobre as características do processo DEL e as propriedades do depósito resultante. Os principais aspectos incluem:

- Concentração de íons metálicos: concentrações mais elevadas geralmente resultam em maiores taxas de deposição, porém podem afetar a estabilidade do processo e a qualidade do depósito. El-Giar *et al.* (2000) e Jansson; Thornell; Johansson (2000) investigaram o efeito da concentração de íons metálicos na DEL de níquel e cobre, respectivamente, estabelecendo faixas ótimas para diferentes aplicações.
- pH e condutividade: o pH da solução influencia a estabilidade dos complexos metálicos e a eficiência da deposição, enquanto a condutividade afeta a distribuição do campo elétrico. A otimização destes parâmetros é específica para cada sistema metal-eletrólito (El-Giar *et al.*, 2000; Tseng *et al.*, 2020).
- Aditivos: a incorporação de aditivos específicos pode modificar significativamente as características do depósito. El-Giar *et al.* (2000) demonstraram que a adição de sacarina e cloreto de sódio em banhos de cobre resulta em depósitos com grãos refinados e melhor qualidade superficial. Pané *et al.* (2011) investigaram a DEL de ligas Cu-Ni, demonstrando o efeito de diferentes aditivos na composição e microestrutura das ligas depositadas.

2.2.1.2 Variantes e Aprimoramentos da Técnica DEL

Desde sua concepção inicial, a técnica DEL tem sido objeto de contínuo desenvolvimento, com diversos pesquisadores propondo variantes e aprimoramentos visando superar limitações específicas e expandir suas capacidades (Xu *et al.*, 2020). As principais variantes incluem:

2.2.1.2.1 DEL com Eletrodo Rotativo

Yeo e Choo (2001) introduziram uma modificação significativa na configuração convencional da DEL, implementando um eletrodo rotativo. Nesta variante, o microeletrodo é

rotacionado em torno de seu eixo longitudinal durante o processo de deposição, induzindo agitação localizada do eletrólito na região interfacial. Os estudos experimentais demonstraram que a rotação do eletrodo resulta em: aumento da taxa de deposição (incremento de até 6,67 % em comparação com a DEL convencional), atribuído à intensificação do transporte de massa por convecção forçada; maior controle dimensional das estruturas depositadas, com redução da variação do diâmetro ao longo do comprimento das colunas; melhoria na homogeneidade microestrutural do depósito, resultante da distribuição mais uniforme dos íons metálicos na interface de crescimento.

A implementação do eletrodo rotativo representa um avanço significativo na otimização do processo DEL, particularmente para aplicações que exigem elevadas taxas de deposição e controle dimensional preciso (Yeo; Choo, 2001).

2.2.1.2.2 DEL com Vibração Ultrassônica

Yeo; Choo e Sim (2002) investigaram o efeito da vibração ultrassônica no processo DEL, aplicando ondas ultrassônicas ao sistema durante a deposição de níquel. Esta abordagem visa intensificar o transporte de massa mediante microagitação do eletrólito, além de influenciar os processos de nucleação e crescimento cristalino. Os resultados experimentais indicaram que a vibração ultrassônica promove: aumento significativo na taxa de deposição, atribuído à intensificação do transporte de massa e à elevação localizada da temperatura; melhoria no controle dimensional das estruturas depositadas, com maior uniformidade do diâmetro ao longo do comprimento; modificação da microestrutura do depósito, com tendência ao aumento da porosidade, o que pode ser vantajoso ou desvantajoso dependendo da aplicação específica.

2.2.1.2.3 DEL com Corrente Contínua Pulsada

Lin *et al.* (2010) propuseram a implementação de corrente contínua pulsada no processo DEL, alternando períodos de aplicação de potencial (tempo ligado) com períodos de interrupção (tempo desligado), caracterizando-se por pulsos retangulares nos quais a corrente é mantida constante durante um período e depois interrompida. A frequência dos pulsos foi padronizada em 1 Hz, garantindo que cada ciclo completo tivesse a duração de 1 segundo. Esta abordagem visa melhorar o controle sobre os processos de nucleação e crescimento cristalino, resultando em depósitos com características microestruturais e morfológicas aprimoradas.

Os estudos experimentais com DEL de cobre demonstraram que: a utilização de corrente pulsada permite um controle mais preciso da morfologia e da estrutura interna do depósito, em comparação com a corrente contínua convencional; tensões mais baixas (~ 2,8 V) combinadas com baixa razão de ciclo, fração do tempo em que a corrente está ativa, (~ 0,1) resultam em colunas com diâmetro uniforme, estrutura interna compacta e superfície lisa; os parâmetros da corrente pulsada (amplitude, frequência e razão de ciclo) podem ser ajustados para otimizar características específicas do depósito, oferecendo maior flexibilidade no controle do processo.

A DEL com corrente pulsada representa um avanço significativo no controle microestrutural dos depósitos, sendo particularmente relevante para aplicações que exigem propriedades mecânicas ou elétricas específicas (Lin *et al.*, 2010).

2.2.1.2.4 DEL Assistida por LASER

Desenvolvimentos recentes têm explorado a integração da DEL com tecnologia LASER, visando intensificar localmente o processo de deposição e melhorar o controle espacial. Wu *et al.* (2021) investigaram a implementação de LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) de picossegundos em um sistema DEL para deposição de ligas Ni-P, enquanto Xu *et al.* (2023) desenvolveram um sistema de DEL baseado em LASER ultrarrápido para deposição de cobre. Estas abordagens híbridas apresentam vantagens significativas: o LASER promove aquecimento localizado da solução, elevando o sobrepotencial catódico e a densidade limite de corrente, resultando em maiores taxas de deposição; a varredura cíclica do LASER permite maior controle da área de deposição, possibilitando a fabricação de estruturas com geometrias complexas; a combinação de efeitos térmicos e eletroquímicos possibilita o controle microestrutural e composicional dos depósitos.

A DEL assistida por LASER representa uma fronteira promissora no desenvolvimento da técnica, expandindo suas capacidades para fabricação de estruturas com maior complexidade geométrica e propriedades funcionais avançadas (Wu *et al.*, 2021).

2.2.1.2.5 Sistemas Automatizados e Monitoramento em Tempo Real

Avanços significativos têm sido realizados na automação e monitoramento do processo DEL, visando melhorar sua reprodutibilidade, precisão e capacidade de fabricação. Sundaram (2019) patenteou um dispositivo avançado para MAE utilizando a técnica DEL

(US10501857B2), incorporando diversos elementos: sistema de posicionamento de alta precisão para controle do movimento relativo entre o microeletrodo e o substrato nas três dimensões espaciais; dispositivo de carga acoplada (CCD) para monitoramento visual do processo, permitindo a detecção de formação de bolhas, colisões entre eletrodo e substrato, e acompanhamento do progresso da deposição; controle automatizado da distância entre eletrodos, baseado em valores de referência pré-estabelecidos e feedback em tempo real (Sundaram, 2019).

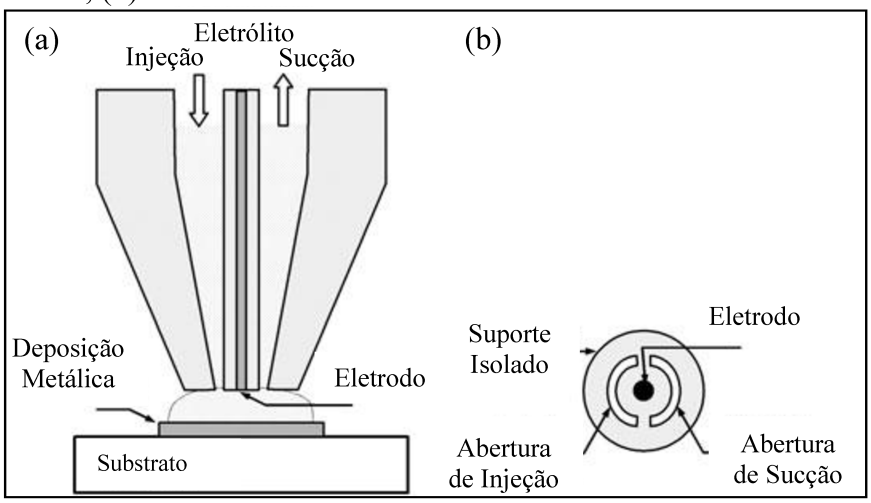
Estes desenvolvimentos em automação e monitoramento representam avanços importantes na transição da DEL de uma técnica experimental para uma tecnologia de manufatura viável em escala industrial, melhorando sua confiabilidade, reprodutibilidade e facilidade de operação (Xu *et al.*, 2020).

2.2.2 Eletrodeposição por Menisco Confinado (EMC)

A Eletrodeposição por Menisco Confinado (EMC), livremente traduzida de *Meniscus-Confined Three-Dimensional Electrodeposition* (MCE), é uma técnica avançada de MAE que emergiu como resposta às limitações da técnica DEL, buscando-se por métodos de fabricação de estruturas metálicas com maior densidade e controle geométrico. Esta abordagem baseia-se no confinamento do processo eletroquímico em uma região delimitada por um menisco líquido (Chen *et al.*, 2021; Hu; Yu, 2010).

Said (2004) foi um dos pioneiros a idealizar um sistema que empregasse a manufatura aditiva eletroquímica por meio de uma sonda com eletrodo integrado à parte interna e com aberturas para injeção e sucção controlada do eletrólito. Esta configuração visava evitar a deposição indesejada em regiões condutoras expostas, um problema recorrente nas técnicas convencionais de DEL. A representação gráfica desse sistema é mostrada na Figura 2.4.

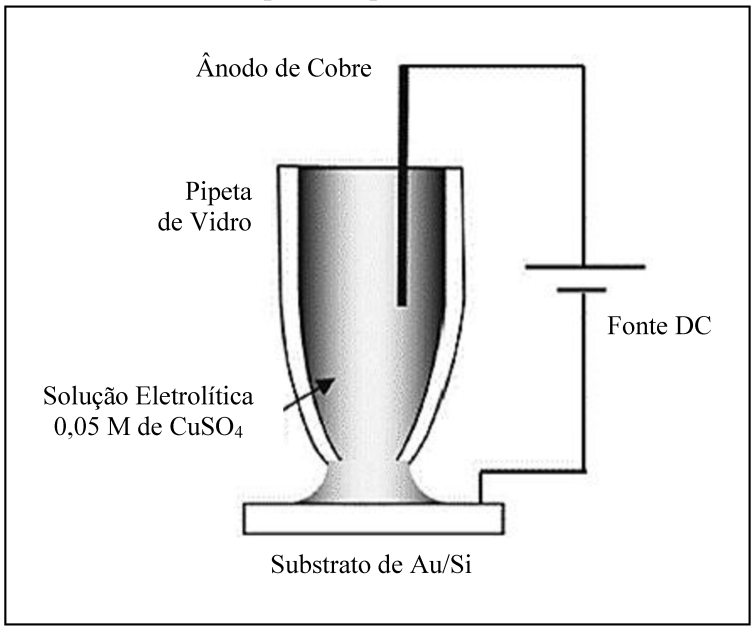
Figura 2.4 – Configuração esquemática do bocal de um sistema idealizado de manufatura aditiva eletroquímica com eletrodo integrado e aberturas para injeção e sucção do eletrólito: (a) vista lateral; (b) vista inferior do bocal



Fonte: Adaptado de Said (2004).

O conceito fundamental da EMC foi concretizado por Suryavanshi e Yu (2006), que propuseram um sistema experimental utilizando uma micropipeta contendo a solução eletrolítica e o eletrodo. Nesta configuração, estabelecia-se uma ponte líquida (menisco) entre a micropipeta e o substrato, limitando a deposição metálica exclusivamente à área do substrato preenchida pelo menisco. A configuração esquemática da EMC é mostrada na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Configuração esquemática básica do sistema de eletrodeposição por menisco confinado

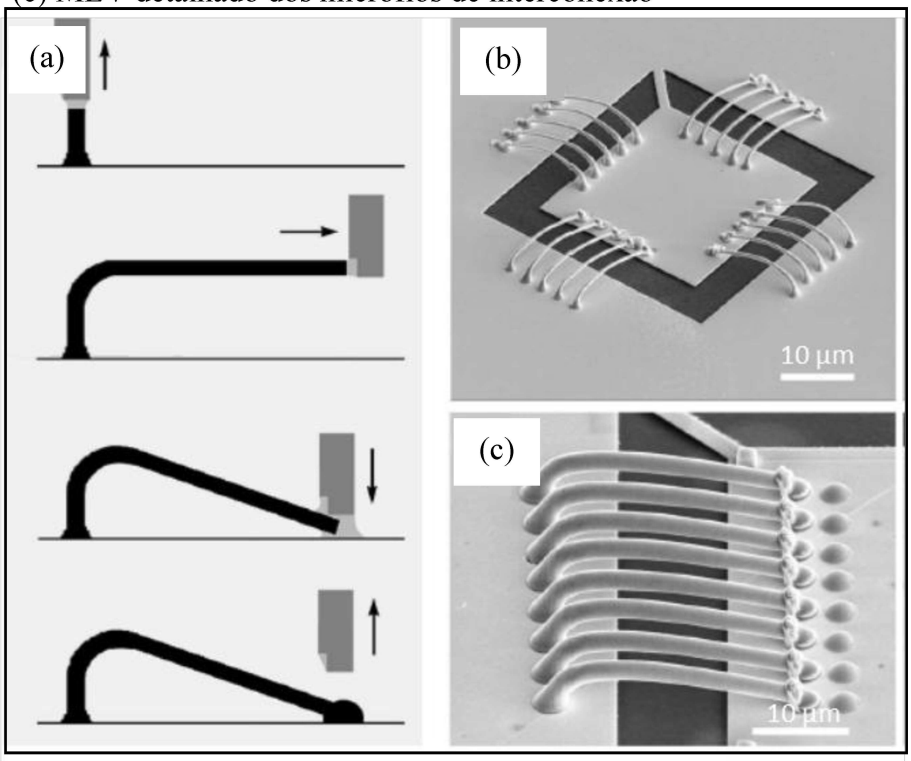


Fonte: Adaptado de Suryavanshi; Yu (2006).

Esta abordagem da técnica EMC representou um avanço significativo em relação às técnicas convencionais de eletrodeposição por imersão, ao possibilitar não apenas um controle mais preciso sobre a localização e a morfologia do depósito, mas também a obtenção de estruturas com maior uniformidade, reprodutibilidade (Hu; Yu, 2010).

A técnica foi substancialmente refinada por Hu e Yu (2010), que demonstraram a viabilidade da EMC para fabricação de microfios metálicos com orientação controlada. Os autores implementaram uma modificação crucial: o bocal da micropipeta foi moldado com uma incisão lateral, permitindo a formação do menisco lateralmente. Esta inovação possibilitou a construção de microfios orientados com direção variável entre 0° (paralelo à superfície do substrato) e 90° (normal à superfície do substrato), expandindo significativamente as capacidades geométricas da técnica. Detalhamentos do processo de EMC com a micropipeta moldada com a incisão lateral e MEV dos fios de cobre fabricados por essa técnica são apresentados na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Microfios de cobre fabricados com angulações pelo processo de EMC: (a) etapas do processo; (b) MEV dos microfios interconectando o substrato a uma placa central de 50 mm x 50 mm; (c) MEV detalhado dos microfios de interconexão



Fonte: Adaptado de Hu; Yu (2010).

Em sua configuração básica, o sistema EMC é composto por diferentes elementos que atuam integradamente para possibilitar o processo de deposição eletroquímica. A micropipeta ou capilar contém a solução eletrolítica e integra o eletrodo ânodo. O diâmetro interno desse capilar exerce influência direta sobre a resolução espacial do processo, variando tipicamente de centenas de nanômetros a dezenas de micrômetros (Chen *et al.*, 2021; Hu; Yu, 2010). No interior da micropipeta, encontra-se o eletrodo, utilizado como ânodo, sendo comumente fabricado em materiais como cobre, platina, ouro ou prata (Hu; Yu, 2010; Suryavanshi; Yu, 2006). O substrato condutor, por sua vez, atua como cátodo, local onde ocorre a redução dos íons metálicos e a consequente deposição. A natureza desse substrato é fundamental, por afetar tanto a adesão quanto as características iniciais do depósito (Bhuiyan *et al.*, 2019).

Entre a extremidade do capilar e o substrato forma-se o menisco, uma ponte líquida que confina espacialmente a reação eletroquímica. Sua geometria e estabilidade são fatores críticos para a precisão e a qualidade do depósito (Chen *et al.*, 2021; Seol *et al.*, 2015). Para garantir o controle do processo, utiliza-se um sistema de posicionamento de alta precisão, responsável por controlar o movimento relativo entre capilar e substrato em três dimensões, possibilitando a fabricação de estruturas complexas (Wang; Xiao; He, 2016). Para aplicar potencial elétrico entre os eletrodos, uma fonte de energia é empregada, podendo ter modulação temporal para a aplicação de corrente pulsada, e monitoramento em tempo real (Chen *et al.*, 2021; Daryadel *et al.*, 2017).

O princípio fundamental da EMC baseia-se na formação e manutenção de um menisco estável entre o capilar e o substrato. Quando o capilar é aproximado do substrato a uma distância crítica (tipicamente na ordem de micrômetros ou menos), a tensão superficial do eletrólito promove a formação de um menisco entre ambos. A construção de estruturas tridimensionais é realizada através do movimento controlado do capilar em relação ao substrato, sincronizando a velocidade de retração com a taxa de crescimento do depósito. Esta sincronização é crucial para manter a estabilidade do menisco, que deve permanecer estabelecida entre o bocal do capilar e a frente de crescimento do depósito, sustentando assim o crescimento contínuo da estrutura (Chen *et al.*, 2021; Hu; Yu, 2010).

A física do menisco constitui um aspecto fundamental da EMC, determinando diretamente a resolução espacial, a estabilidade do processo e a qualidade do depósito. O menisco formado entre o capilar e o substrato é governado por complexas interações entre forças capilares, tensão superficial, pressão hidrostática e condições ambientais (MORSALI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020).

Por isso, a estabilidade do menisco é influenciada por quatro fatores: (1) Distância capilar-substrato é a distância entre a extremidade do capilar e o substrato (ou superfície em crescimento), distâncias excessivamente grandes resultam em instabilidade ou ruptura do menisco, enquanto distâncias muito pequenas podem levar ao contato direto entre capilar e substrato, comprometendo o processo (Chen *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020); (2) Propriedades do eletrólito, como tensão superficial, viscosidade e molhabilidade do eletrólito, influenciam significativamente a formação e estabilidade do menisco (Chen *et al.*, 2021; Morsali *et al.*, 2017); (3) Geometria do capilar, como diâmetro, formato e tratamento superficial do capilar afetam o formato do menisco. Capilares com tratamentos hidrofóbicos nas paredes externas podem melhorar a definição e estabilidade do menisco (Wang *et al.*, 2020); (4) Condições ambientais, como umidade relativa e temperatura do ambiente, influenciam a taxa de evaporação do eletrólito e, consequentemente, a estabilidade do menisco ao longo do tempo. (DARYADEL *et al.*, 2017; MORSALI *et al.*, 2017).

Chen *et al.* (2021) investigaram, por meio de simulação multifásica, a influência da geometria do menisco na EMC, demonstrando que sua forma afeta diretamente a distribuição do campo elétrico e, consequentemente, a morfologia e a qualidade do depósito. Os autores desenvolveram um modelo matemático que descreve a distribuição de concentração dos íons metálicos no menisco, considerando difusão, migração e reação eletroquímica, e concluíram que tanto a geometria do menisco quanto parâmetros operacionais, como o potencial aplicado e a velocidade de retração do capilar, são determinantes para o processo. Identificaram ainda que a transferência de carga, fortemente condicionada pelo confinamento espacial, gera variações na densidade de corrente e, portanto, em taxas de deposição não uniformes. Para superar esse desafio, propuseram um sistema de controle baseado no monitoramento da corrente iônica, capaz de ajustar em tempo real a distância capilar-substrato e melhorar significativamente a qualidade e a uniformidade dos depósitos.

2.2.2.1 Variáveis Operacionais e Parâmetros de Processo

O desempenho e as características do processo EMC são influenciados por diversas variáveis operacionais, cuja otimização é essencial para a obtenção de depósitos com as propriedades desejadas. As principais variáveis incluem:

2.2.2.1.1 Potencial Elétrico e Regime de Corrente

O potencial elétrico aplicado entre os eletrodos constitui um dos parâmetros críticos também da EMC, influenciando diretamente a taxa de deposição, a morfologia e as propriedades microestruturais do depósito. Estudos experimentais demonstram que:

- A faixa de potencial elétrico ótima varia em função do sistema metal-eletrólito específico, sendo tipicamente entre 0,5 V e 3,0 V para deposição de cobre em soluções aquosas (Chen *et al.*, 2021; Hu; Yu, 2010).
- Potenciais elétricos mais elevados resultam em maiores taxas de deposição, porém podem comprometer a qualidade do depósito devido à formação de hidrogênio pela eletrólise da água (Chen *et al.*, 2021; Suryavanshi; Yu, 2006).
- O regime de corrente elétrica (contínua ou pulsada) exerce influência significativa sobre as propriedades do depósito. Daryadel *et al.* (2017) investigaram a implementação de corrente pulsada na EMC para deposição de cobre *nanotwins*, demonstrando que esta abordagem permite um controle mais preciso da microestrutura, resultando em propriedades mecânicas superiores em comparação com a corrente contínua convencional.

2.2.2.1.2 Geometria e Material do Capilar

As características do capilar exercem influência determinante sobre o desempenho do processo EMC, afetando a resolução espacial, a estabilidade do menisco e a qualidade do depósito. Os principais aspectos incluem:

- Diâmetro interno: capilares com diâmetros internos menores permitem maior resolução espacial, porém podem apresentar limitações quanto ao fluxo de eletrólito e à estabilidade do processo. Wang *et al.* (2020) investigaram sistematicamente o efeito do diâmetro do capilar na EMC, demonstrando que diâmetros entre 1 μm e 5 μm apresentaram resolução espacial e estabilidade operacional adequadas.
- Formato da ponta: a geometria da extremidade do capilar influencia diretamente a formação e estabilidade do menisco. Wang *et al.* (2020) demonstraram que capilares com pontas cônicas apresentam melhor desempenho em comparação com pontas planas, permitindo maior controle sobre a geometria do menisco e, consequentemente, sobre a morfologia do depósito.

- Tratamento superficial: o tratamento das superfícies interna e externa do capilar afeta significativamente a molhabilidade e, consequentemente, a formação e estabilidade do menisco. Tratamentos hidrofóbicos na superfície externa podem melhorar a definição do menisco, enquanto tratamentos hidrofílicos na superfície interna facilitam o fluxo do eletrólito (Chen *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020).

2.2.2.1.3 Composição do Eletrólito e Aditivos

A composição da solução eletrolítica exerce influência determinante sobre as características do processo EMC e as propriedades do depósito resultante. Os principais aspectos incluem:

- Concentração de íons metálicos: concentrações mais elevadas geralmente resultam em maiores taxas de deposição, porém podem afetar a estabilidade do processo e a qualidade do depósito. Chen *et al.* (2021) investigaram o efeito da concentração de íons cobre na EMC, estabelecendo uma faixa ótima entre 0,1 mol/L e 0,5 mol/L (~ 6 g/L a 32 g/L) para diferentes aplicações.
- Eletrólitos suporte: a adição de eletrólitos suporte (sais não reativos) aumenta a condutividade da solução e influencia a distribuição do campo elétrico. Chen *et al.* (2021) demonstraram que a adição de sulfato de sódio em banhos de sulfato de cobre melhora a estabilidade do processo e a uniformidade do depósito.
- Aditivos específicos: a incorporação de aditivos orgânicos pode modificar significativamente as características do depósito. Daryadel *et al.* (2018) investigaram o efeito de aditivos como cloreto, bis(3-sulfopropil)dissulfeto (SPS) e polietilenoglicol (PEG) na EMC de cobre, demonstrando sua influência na formação de estruturas *nanotwins* com propriedades mecânicas aprimoradas.

2.2.2.1.4 Velocidade de Retração e Sincronização

A sincronização entre a velocidade de retração do capilar e a taxa de crescimento do depósito constitui um aspecto crítico da EMC, determinando a estabilidade do processo e a qualidade da estrutura fabricada. Os principais aspectos incluem:

- Velocidade de retração: a velocidade com que o capilar é afastado do substrato deve ser compatível com a taxa de crescimento do depósito para manter a estabilidade

do menisco. Velocidades excessivamente altas podem resultar em ruptura do menisco, enquanto velocidades muito baixas podem levar ao contato entre o capilar e o depósito (Chen *et al.*, 2021; Hu; Yu, 2010).

- Controle adaptativo: sistemas avançados implementam controle adaptativo da velocidade de retração, ajustando-a em tempo real com base no monitoramento da corrente iônica ou outros parâmetros indicativos da taxa de crescimento *(Chen et al., 2021)*.
- Estratégias de movimentação: a trajetória tridimensional do capilar determina a geometria da estrutura fabricada. Wang *et al.* (2022) desenvolveram uma abordagem de eletrodeposição na qual o movimento do capilar é discretizado em unidades volumétricas elementares (*voxels*), permitindo a fabricação de estruturas complexas com elevada precisão geométrica.

2.2.3 Deposição Eletroquímica por Jato (DEJet)

A Deposição Eletroquímica por Jato (DEJet), traduzida livremente de *Jet Electrochemical Deposition* (Jet-ECD), configura-se como um avanço relevante dentro do campo da MAE. Esta técnica emergente tem se destacado por oferecer uma alternativa eficaz frente às limitações associadas a métodos, como a DEL e a EMC, especialmente no que se refere à baixa taxa de deposição. A DEJet possibilita a fabricação de estruturas metálicas tridimensionais em escalas ampliadas, com maior eficiência e produtividade (Gu; Jiang, 2024; Xu *et al.*, 2023).

Zimmerman; Hill (1959) descreveram o processo pioneiro de deposição seletiva de metais utilizando um jato de eletrólito. O método consistia em direcionar um fluxo controlado de solução eletrolítica por meio de um bico, permitindo a deposição localizada de metais em substratos condutores. Essa técnica visava melhorar o controle espacial do processo de galvanoplastia, sendo uma das primeiras propostas de jateamento eletroquímico.

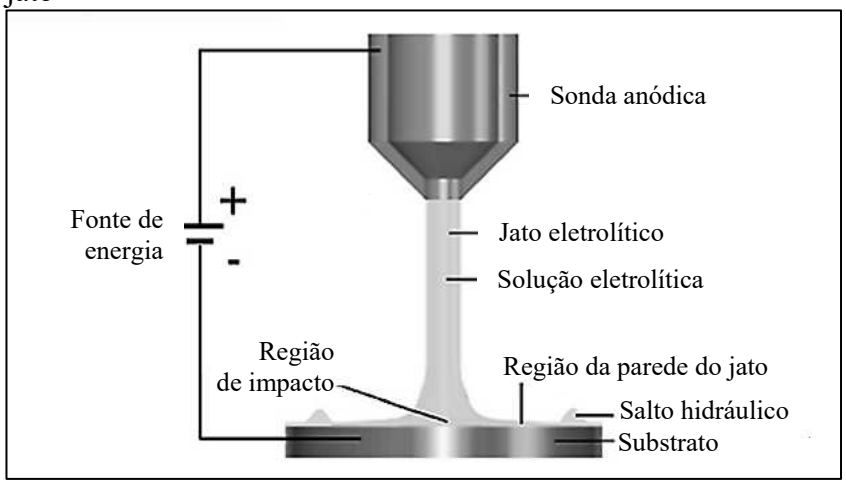
Entretanto, somente a partir do início dos anos 2000 essa abordagem passou a ser adaptada e explorada de forma sistemática para aplicações em manufatura aditiva tridimensional. Nelson e Schwartz (2005) foram pioneiros na investigação sistemática da DEJet para fabricação aditiva, denominando o processo como “Impressão Eletroquímica” (*Electrochemical Printing - EcP*). Em seu trabalho seminal, os autores utilizaram um cabeçote de impressão a microjato para deposição localizada de cobre, implementando uma Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (EQCM) como substrato, permitindo o

monitoramento in situ da massa depositada e o controle preciso do processo, mitigando a ocorrência de reações secundárias indesejadas.

Desde então, a DEJet tem sido objeto de intensa pesquisa e desenvolvimento, com foco na otimização de parâmetros, aprimoramento da resolução espacial, aumento da taxa de deposição e expansão da gama de materiais processáveis. Diversas patentes e estudos científicos têm explorado variações da técnica, incluindo sistemas com múltiplos bocais (Schwartz; Whitaker, 2009), controle automatizado de processo (Renjie *et al.*, 2021), e variantes híbridas que integram jato de ar comprimido (Xinchao *et al.*, 2020), circulação de eletrólito (Endo; Natsu, 2014; Kim *et al.*, 2018) e campos magnéticos (Xu *et al.*, 2022).

A DEJet baseia-se na projeção de um jato de solução eletrolítica de alta velocidade, impulsionado por um sistema de bombeamento, sobre um substrato condutor, que atua como cátodo. O bocal de projeção contém o ânodo, e a deposição ocorre na região de impacto do jato. O princípio de localização da deposição na DEJet reside na elevada taxa de transferência de massa na região de impacto do jato. A alta velocidade do eletrólito promove a renovação contínua da camada de difusão, permitindo o uso de densidades de corrente significativamente mais elevadas em comparação com a eletrodeposição convencional em banho (Gu; Jiang, 2024; Li *et al.*, 2022a). Uma representação gráfica da configuração básica de DEJet é mostrada na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Configuração esquemática da projeção do jato de solução eletrolítica no sistema de deposição eletroquímica por jato



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

A hidrodinâmica do jato de eletrólito é um fator determinante no processo de DEJet. A interação do jato com o substrato pode ser dividida em três regiões distintas: (1) Região de

Impacto (*Stagnation Point*) é o ponto central onde o jato incide perpendicularmente sobre o substrato. Caracteriza-se pela máxima pressão e velocidade de fluxo normal à superfície; (2) Região de Fluxo na Parede (*Wall Jet*) é a região anular ao redor do ponto de impacto, onde o fluxo se torna paralelo à superfície do substrato. A velocidade do fluxo diminui com a distância radial; (3) Região de Fluxo Livre é a região mais externa, onde o fluxo se dissipa e a influência do jato diminui (Rajput; Pandey; Jha, 2015).

A elevada taxa de transporte de massa na DEJet é atribuída à convecção forçada imposta pelo jato. A espessura da camada de difusão hidrodinâmica (δ) é inversamente proporcional à velocidade do jato, o que permite alcançar densidades de corrente limite (i_L) muito superiores às da eletrodeposição convencional, conforme a relação:

$$i_L = \frac{nFDc_b}{\delta} \tag{11}$$

Em que n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão e c_b é a concentração do íon da solução (Rajput; Pandey; Jha, 2015).

A complexidade dos fenômenos envolvidos na DEJet tem motivado o desenvolvimento de modelos matemáticos e computacionais para otimização do processo. Rajput *et al.* (2015) desenvolveram um modelo matemático para prever a taxa de deposição e a altura da camada eletrodepositada a partir de parâmetros de entrada como potencial elétrico aplicado, concentração de íons metálicos e a distância entre os eletrodos. Com base em leis fundamentais como a Lei de Faraday e a Lei de Ohm, o modelo considera a distribuição do potencial elétrico no jato de eletrólito e no cátodo, adotando aproximações e condições de contorno apropriadas. Além disso, o modelo incorpora correções empíricas por meio de constantes ajustadas experimentalmente (como os parâmetros Kd e Ch) para contabilizar fatores como a perda de íons na zona de impacto e a não adesão completa dos íons reduzidos ao substrato. A equação diferencial que governa o transporte de carga no sistema foi resolvida numericamente pelo método dos elementos finitos em ambiente MATLAB, gerando previsões da distribuição de campo elétrico e da taxa de deposição. Para validar o modelo, os autores realizaram experimentos variando os parâmetros operacionais, comparando as taxas de deposição e perfis obtidos com os valores teóricos. Os resultados demonstraram boa concordância entre modelo e prática, com pequenas discrepâncias atribuídas à simplificação do perfil do jato e às condições hidrodinâmicas.

Chen *et al.* (2022a) desenvolveram um modelo matemático para simular o escoamento da solução eletrolítica e a distribuição de espécies iônicas. O foco central do modelo é a

representação física multifásica da interface eletrolítica, considerando simultaneamente os efeitos de campo elétrico, fluxo de fluido e transporte de massa em uma região altamente confinada. Para construir esse modelo, os autores empregam uma abordagem multifísica baseada no método dos elementos finitos (FEM), integrando três domínios principais: (1) eletrodinâmica, para descrever a distribuição do potencial elétrico e a densidade de corrente no sistema; (2) dinâmica de fluidos computacional (CFD), para representar o fluxo do jato e a estabilidade do menisco sob diferentes condições operacionais; e (3) transporte de espécies iônicas, essencial para estimar a concentração local de íons metálicos e sua influência na taxa de deposição. O modelo é tridimensional e incorpora condições de contorno representativas da operação real do processo, incluindo potencial elétrico aplicado, velocidade do jato, geometria do eletrodo e propriedades físico-químicas do eletrólito.

Além disso, o modelo considera a deformação do menisco como uma variável acoplada, influenciada pela interação entre a força capilar, o gradiente de pressão do fluido e o campo elétrico. Os autores realizam simulações para diferentes parâmetros operacionais, demonstrando que a forma e a estabilidade do menisco têm impacto direto na distribuição do campo elétrico e, consequentemente, na qualidade e resolução da deposição metálica (Chen *et al.*, 2022a).

2.2.3.1 Variáveis Operacionais e Parâmetros de Processo

O controle preciso das variáveis operacionais, assim como em todas as técnicas de MAE, é crucial também para o sucesso da DEJet. Os principais parâmetros incluem:

2.2.3.1.1 Potencial Elétrico Aplicado/Densidade de Corrente

A densidade da corrente elétrica influencia diretamente a taxa de deposição e a microestrutura do depósito. Densidades de corrente elétrica elevadas (acima de 0,49 mA/cm^2) aumentam a produtividade, mas podem levar à formação de depósitos pulverulentos ou dendríticos se o transporte de massa for insuficiente (Gu; Jiang, 2024).

2.2.3.1.2 Velocidade do Jato (Vazão)

A vazão do fluxo de solução eletrolítica determina a taxa de transporte de massa no processo DEJet, pois o mecanismo de transporte de massa de eletrodeposição predominante é a convecção. Velocidades mais altas (maiores que 2 mm/min) permitem maiores densidades de corrente elétrica, mas podem comprometer a estabilidade do processo (Rajput; Pandey; Jha, 2015).

2.2.3.1.3 Distância Bocal-Substrato (Stand-off Distance)

A distância entre o bocal e o substrato afeta a resolução espacial e a distribuição de corrente elétrica. Distâncias menores (3 mm) resultam em depósitos mais localizados, mas aumentam o risco de curto-circuito (Fan; Zhao; Wang, 2016).

2.2.3.1.4 Diâmetro do Bocal

O diâmetro do bocal define a resolução mínima do processo. Bocais menores (1mm) permitem maior precisão, mas são mais suscetíveis a entupimentos (Pandey; Kapil; Das, 2024).

2.2.3.1.5 Velocidade de Avanço do Bocal

A velocidade com que o bocal se move sobre o substrato deve ser sincronizada com a taxa de deposição para garantir a formação de camadas uniformes (Wu *et al.*, 2024).

2.2.3.1.6 Composição da Solução Eletrolítica

A concentração de íons metálicos, o pH, a condutividade e a presença de aditivos influenciam a eficiência de corrente, a morfologia e as propriedades do depósito (Gu; Marianov; Jiang, 2024). Na DEJet, a composição da solução eletrolítica também influencia a estabilidade do processo devido ao comportamento hidrodinâmico do jato e ao confinamento da deposição (Xinchao *et al.*, 2020).

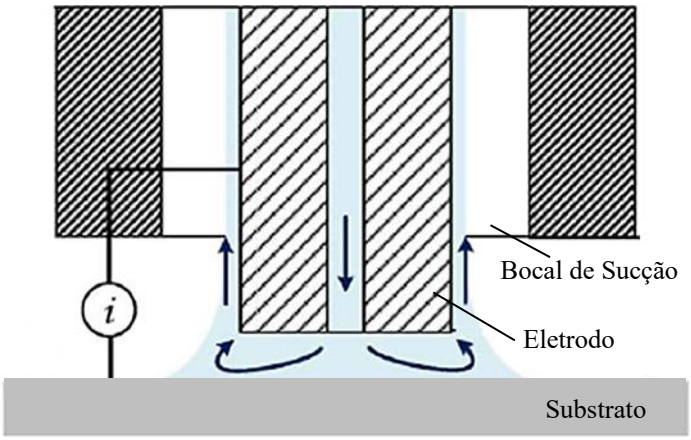
2.2.3.2 Variantes e Aprimoramentos da Técnica DEJet

A DEJet vem sendo continuamente aprimorada para atender às exigências de resolução, seletividade e controle geométrico das estruturas depositadas.

2.2.3.2.1 DEJet com Jato Circulante

Kim *et al.* (2018) apresentam uma técnica inovadora de eletrodeposição seletiva de cobre em substratos não condutivos (vidro, plástico e cerâmica) utilizando eletrodeposição por jato circulante. O processo combina três etapas: deposição de uma camada-semente de cobre via evaporação por feixe de elétrons, eletrodeposição localizada por jato circulante por bicos concêntricos e remoção química da camada-semente. Uma representação gráfica da configuração do bocal de um sistema DEJet com jato circulante é mostrada na Figura 2.8.

Figura 2.8 – Configuração esquemática do sistema de deposição eletroquímica por jato circulante: bocal concêntrico com eletrodo interno e sistema de sucção para confinamento do eletrólito



Fonte: Adaptado Kim *et al.* (2018).

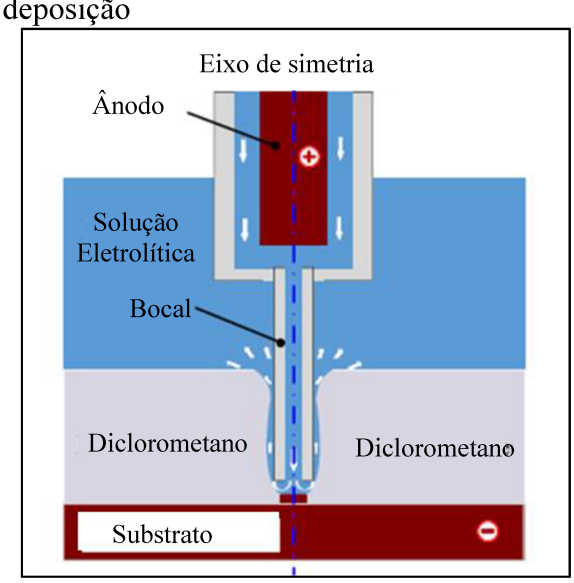
Essa abordagem permite alta seletividade, sem uso de máscaras, com depósitos de até 28 μm de altura e 430 μm de largura. O estudo de Kim *et al.* (2018) também investigou a influência de parâmetros como pressão do jato, corrente aplicada e modos de pulso (incluindo pulso-reverso), mostrando que maiores pressões de jato aumentam a taxa de deposição e reduzem a rugosidade superficial.

2.2.3.2.2 DEJet com Confinamento por Gás ou Líquido

Xinchao *et al.* (2020) apresentaram um novo método de eletrodeposição por jato, denominado DEJet com filme de ar comprimido envolvente, visando aumentar a precisão de deposição e a qualidade superficial de microestruturas metálicas. O processo consiste em circundar o jato de eletrólito com um filme de ar comprimido de alta velocidade, uniformizando a distribuição da velocidade do jato e reduz correntes parasitas. Os autores realizaram simulações numéricas acopladas de campo de escoamento e campo elétrico, além de experimentos de observação e medição, para avaliar o impacto da pressão do ar no comportamento hidrodinâmico e eletroquímico. Os resultados demonstraram que, sob pressão de ar ideal (~ 10 kPa), houve redução do diâmetro do jato, maior homogeneidade do fluxo, melhor distribuição de corrente e significativa diminuição da rugosidade superficial (~ 12 nm). Comparado ao Jet ECD tradicional, o método proposto proporcionou maior seletividade de deposição, menor incidência de correntes dispersas, taxas de deposição mais rápidas (até 1 μm/s) e capacidade de fabricar microcolunas com alta razão de aspecto (razão entre altura e diâmetro ~ 20).

Chen *et al.* (2022a) propõem uma técnica inovadora de confinamento líquido para melhorar a localização do depósito no processo de DEJet. Utilizando diclorometano como segunda fase líquida, imiscível e isolante, foi possível confinar a região de fluxo do eletrólito e evitar deposições parasitas causadas pela dispersão do campo elétrico. Um modelo numérico de escoamento bifásico líquido-líquido foi desenvolvido e validado experimentalmente, mostrando que o confinamento reduziu significativamente a área de espalhamento do eletrólito. Os resultados experimentais indicaram um aumento de 43,84 % na localização do depósito em comparação ao DEJet convencional, além de um crescimento de 2,35 vezes na altura dos depósitos. Uma representação gráfica da configuração básica de um sistema DEJet com líquido confinado é mostrada na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Configuração esquemática do sistema de deposição eletroquímica por jato com confinamento líquido: diclorometano como fase isolante para localização da deposição



Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2022a).

O estudo também demonstrou que a distância entre eletrodos, a corrente aplicada e a velocidade de avanço do bocal influenciam fortemente a morfologia, a uniformidade dimensional e a qualidade superficial dos microdepósitos. Condições ideais foram obtidas com distância entre eletrodos de 100 μm, corrente de 0,0015 A (densidade de 100 A/dm²) permitindo a fabricação de microestruturas complexas (linhas e curvas) com alta precisão e mínima deposição dispersa (Chen *et al.*, 2022a).

2.2.3.2.3 DEJet Assistida por Campo Magnético

Xu *et al.* (2022) desenvolveram malhas de aço inoxidável superhidrofóbicas para separação óleo-água utilizando eletrodeposição a jato assistida por campo magnético. O método consistiu na adição de partículas ferromagnéticas de níquel (Nip) à solução eletrolítica, que, sob a ação de um campo magnético paralelo, se depositam ordenadamente sobre a malha, formando uma estrutura rugosa semelhante a montanhas. Inicialmente, as malhas exibiram superhidrofilicidade, mas após seis dias de exposição ao ar, tornam-se espontaneamente superhidrofóbicas e superoleofílicas, devido à adsorção de hidrocarbonetos do ar, confirmada por análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

2.2.3.2.4 Jet-ECD com Múltiplos Bocais

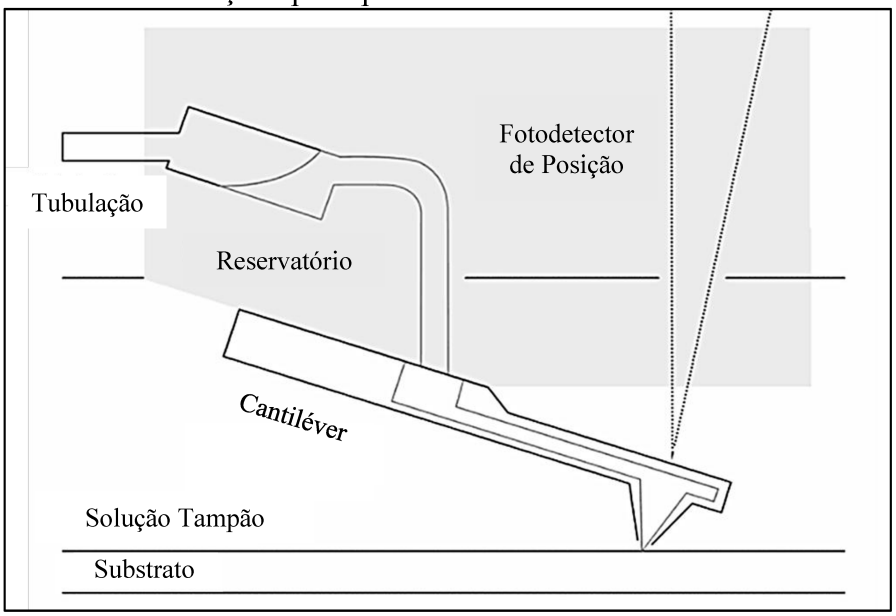
Para aumentar a produtividade, sistemas com múltiplos bocais têm sido desenvolvidos, permitindo a deposição simultânea em várias regiões do substrato. A patente de Schwartz e Whitaker (2009) (US7615141B2), intitulada "*Apparatus and method for localized electrochemical deposition*", descreve um cabeçote de impressão com múltiplos canais, abrindo caminho para a fabricação em paralelo de microestruturas. A patente propõe diferentes configurações geométricas para o bico de injeção de eletrólito, visando: confinar o jato de eletrólito de forma controlada para garantir que o fluxo atinja somente a área desejada do substrato; minimizar o espalhamento lateral do eletrólito, o que é crucial para alcançar alta resolução; facilitar o escoamento do eletrólito usado, por exemplo, incluindo canais de saída laterais ou sistemas de sucção.

2.2.4 Eletrodeposição Localizada por Microscopia de Força Atômica (DEMFA)

A Exaddon AG®, empresa suíça especializada em soluções de fabricação de altíssima precisão, desenvolveu o sistema CERES μAM™, voltado à produção de microestruturas metálicas por meio de manufatura aditiva eletroquímica com capacidade de fabricar estruturas metálicas com diâmetros inferiores a 10 μm e detalhes com resolução de até 200 nm de altura, utilizando metais como cobre, ouro e níquel. Essa tecnologia opera com base na técnica de eletrodeposição localizada assistida por cantiléver de microscopia de força atômica (DEMFA), viabilizando a fabricação de estruturas metálicas tridimensionais com alta resolução e controle geométrico (Ercolano *et al.*, 2020a).

O sistema DEMFA é composto por um módulo microfluídico que armazena a solução eletrolítica e um bico com microcanal integrado, o qual permite a dosagem controlada da solução em escala da ordem de picolitros por segundo. Durante a operação, o bico é posicionado a uma distância extremamente reduzida do substrato (aproximadamente 3 nm), permitindo a deposição localizada dos íons metálicos contidos no eletrólito. Para estabilizar a microponte líquida formada entre o bico e o substrato, uma fina camada de solução tampão é aplicada sobre a superfície, o que garante maior controle da deposição e repetibilidade do processo (Ercolano *et al.*, 2020b). A configuração esquemática deste sistema pode ser observada na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Configuração esquemática do sistema de deposição eletroquímica localizada por microscopia de força atômica do equipamento CERES μAM™: cantiléver com microcanal integrado e sistema de detecção óptica por deflexão



Fonte: https://www.exaddon.com/printing-process (2022).

A sonda utilizada no equipamento apresenta arquitetura semelhante à de um cantiléver de microscópio de força atômica (AFM), incorporando um sistema óptico de detecção por deflexão. Esse mecanismo permite identificar, em tempo real, o contato entre a frente de crescimento do depósito e o bico da sonda, com base nas forças interatômicas exercidas. A deflexão resultante é utilizada como sinal de retroalimentação (feedback), acionando automaticamente o reposicionamento da sonda para o ponto subsequente. Esse sistema possibilita uma impressão contínua e automatizada, operando em modo camada a camada, com elevado controle sobre as dimensões e morfologia dos elementos fabricados (Ercolano *et al.*, 2020b).

Vörös *et al.* (2019) registraram a tecnologia com a patente (US20190048486A1) "*Method for manufacturing a three-dimensional object and apparatus for carrying out said method*", que descreve a compatibilidade do processo com uma ampla variedade de materiais, incluindo metais como cobre, ouro, prata, níquel e cobalto; ligas metálicas, como bronze, latão, Ni-Fe e Sn-Pb; além de polímeros condutores, como polipirrol, polianilina e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT). A patente também contempla a utilização de múltiplos bicos e diferentes reagentes de forma simultânea, permitindo a fabricação de estruturas híbridas compostas por materiais distintos em um único processo de impressão.

2.2.5 Impressão Eletro-hidrodinâmica Redox (EDR)

A Impressão Eletro-hidrodinâmica Redox (EDR), livremente traduzida de *Electrohydrodynamic Redox Printing* (EHD-RP), representa um avanço significativo no campo da manufatura aditiva eletroquímica, particularmente para a fabricação de microestruturas metálicas tridimensionais com alta resolução. Desenvolvida inicialmente por pesquisadores do Instituto Federal de Tecnologia de Zurique (ETH Zurich), esta técnica inovadora combina princípios eletroquímicos e hidrodinâmicos para permitir a impressão direta de metais em escala submicrométrica, sem a necessidade de tintas ou processos de pós-tratamento (Reiser *et al.*, 2019).

A EDR emprega íons metálicos gerados in situ através da dissolução eletroquímica de eletrodos sacrificiais, sendo subsequentemente depositados e reduzidos em um substrato condutor. Esta abordagem permite a fabricação de estruturas metálicas policristalinas com alta pureza e resolução espacial, além de possibilitar a impressão de múltiplos metais a partir de um único bico de impressão com múltiplos canais (Nydegger; Spolenak, 2025).

O processo de EDR baseia-se em três etapas fundamentais: (1) Geração de íons, na qual íons metálicos solvatados (M^{z+}) são gerados dentro do bico de impressão através da eletrocorrosão de um eletrodo metálico (M^0) imerso em um solvente líquido, tipicamente acetonitrila (ACN). Este processo ocorre pela aplicação de um potencial oxidativo ao eletrodo metálico; (2) Ejeção eletro-hidrodinâmica, na qual gotículas do solvente carregadas com íons metálicos são ejetadas do bico por forças eletro-hidrodinâmicas, resultantes da aplicação de um campo elétrico entre o bico e o substrato; (3) Redução e deposição, ocorre que ao atingir o substrato condutor, os íons metálicos (M^{z+}) são reduzidos à valência zero (M^0) através da transferência de elétrons do substrato, formando depósitos metálicos sólidos (Reiser *et al.*, 2019).

Uma das características mais notáveis da EDR é a capacidade de imprimir múltiplos metais a partir de um único bico com múltiplos canais. Alternando o potencial elétrico anódico entre diferentes eletrodos metálicos no bico, é possível modular a composição química do material depositado “em tempo real” durante a impressão. Reiser *et al.* (2019) demonstraram a impressão de estruturas contendo cobre (Cu) e prata (Ag) com transições químicas abruptas em escala submicrométrica. Além disso, a técnica permite a fabricação de estruturas com resolução espacial de até 250 nm e tamanho de característica química de menos de 400 nm, possibilitando a criação de microestruturas complexas com alta precisão (Li *et al.*, 2022a).

Desde sua introdução inicial, a EDR tem sido objeto de contínuo desenvolvimento e aprimoramento. Menétrey *et al.* (2022) demonstraram a modulação aditiva direcionada do tamanho de grão em nanoestruturas de cobre nanocristalino utilizando EDR, permitindo o controle preciso da microestrutura e, consequentemente, das propriedades mecânicas e elétricas do material depositado.

Estudos recentes por Menétrey *et al.* (2024) investigaram o limite de resolução da impressão 3D redox eletro-hidrodinâmica, buscando compreender os fatores fundamentais que determinam a menor característica imprimível e desenvolver estratégias para superar essas limitações.

Nydegger *et al.* (2022) exploraram a fabricação aditiva de zinco com resolução submicrométrica por EDR e sua subsequente conversão em estruturas núcleo-casca de Zn/ZnO, demonstrando o potencial da técnica para a criação de estruturas funcionais complexas por transformações químicas pós-impressão.

2.2.6 Aplicações Atuais e Emergentes da MAE

Os avanços recentes no campo da MAE têm sido marcados pela otimização dos parâmetros de processo e, também, têm se concentrado tanto na ampliação da gama de materiais processáveis quanto na integração com tecnologias complementares (Gu; Jiang, 2024).

Segundo Gu; Jiang (2024), o desenvolvimento da MAE tem ocorrido com a diversificação dos materiais empregados, como:

- Ligas metálicas funcionais**:** processamento de ligas complexas (Cu-Ni, Ni-Fe, Co-Pt) com propriedades magnéticas, catalíticas e mecânicas específicas (Song *et al.*, 2020).
- Compósitos metal-matriz**:** integração de nanopartículas e nanotubos de carbono à matriz metálica durante a eletrodeposição, resultando em materiais com desempenho superior (Jiang *et al.*, 2023).
- Controle microestrutural: modulação de densidade de corrente, potencial elétrico e composição eletrolítica para obtenção de microestruturas otimizadas (Daryadel *et al.*, 2018).
- Eletrólitos avançados: formulação de soluções iônicas e aquosas mais estáveis, com maior taxa de deposição e menor incidência de defeitos (Xia *et al.*, 2020).

- Corrente contínua pulsada**:** aplicação de regimes pulsados para refinar a estrutura do depósito, reduzir tensões internas e melhorar a uniformidade (Manukyan; Kamaraj; Sundaram, 2019).

A integração da MAE com outras tecnologias tem, também, ampliado suas aplicações, permitindo resolver limitações individuais dos processos e desenvolver dispositivos mais complexos e funcionais (Gu; Jiang, 2024). Algumas integrações de tecnologia podem ser citadas:

- Integração com sistemas de controle por feedback (realimentação de corrente ou potencial elétrico). Hengsteler *et al.* (2021) desenvolveram um sistema de controle baseado em corrente limite para a deposição voxel-a-voxel de micropilares de Cu via EMC, permitindo um controle preciso da altura e diâmetro dos pilares.
- Integração com ultrassom, Yeo; Choo; Sim (2002) aplicaram vibração ultrassônica durante a deposição de microcolunas de Ni, aumentando a concentricidade das estruturas, embora com aumento da porosidade.
- Integração com caracterização em tempo real, Seol *et al.* (2005) utilizaram microrradiografia por raios-x em tempo real para monitorar a formação de poros durante a deposição de microcolunas de Cu.
- Integração com impressão a LASER e pós-processamento, Chen *et al.* (2022b) utilizaram modificação a LASER em revestimentos de Ni recém-depositados para induzir formação de micro-melted spots, ajustando molhabilidade e promovendo superfícies superhidrofóbicas.
- Integração com plataformas de movimentação multieixos (sistemas XYZ), Chen *et al.* (2017) acoplaram o sistema EMC a uma plataforma de três eixos para impressão de linhas de Cu em 3D, permitindo formas complexas como espirais e pontes.

Abordagens híbridas em MAE surgiram combinando processos eletroquímicos com outras tecnologias físicas, químicas ou mecânicas, visando aprimorar precisão e resolução, aumentar a gama de materiais e geometrias possíveis, reduzir defeitos térmicos, ou acelerar o processo de fabricação (Li *et al.*, 2022a; Siddiqui *et al.*, 2023). Os principais exemplos de abordagens híbridas citadas são:

- Sistemas híbridos de fabricação: combinação de MAE com técnicas convencionais de usinagem, impressão 3D ou litografia para criar sistemas de fabricação integrados capazes de produzir componentes com geometrias complexas e múltiplos materiais (Becker *et al.*, 1986; Cohen, 2013).

- Integração com sistemas robóticos: desenvolvimento de plataformas robotizadas para MAE que permitem a fabricação de estruturas de maior dimensão com movimentação multiaxial precisa (Chen *et al.*, 2017).
- Sistemas de controle em malha fechada: implementação de sistemas de monitoramento em tempo real e controle adaptativo para otimizar continuamente os parâmetros de processo durante a fabricação (Hengsteler *et al.*, 2021).
- Simulação e modelagem: desenvolvimento de modelos computacionais avançados para simular o processo de MAE, permitindo a otimização dos parâmetros de processo e a previsão das propriedades dos componentes fabricados (Behroozfar *et al.*, 2018; Daryadel *et al.*, 2018; Morsali *et al.*, 2017b).

A MAE tem encontrado aplicações em diversos campos tecnológicos, aproveitando suas capacidades únicas para fabricar estruturas metálicas complexas com alta precisão. Conforme relatado por Siddiqui *et al.* (2023) e Gu e Jiang (2024), as aplicações emergentes incluem:

- Microeletrônica e MEMS: fabricação de interconexões 3D, indutores, capacitores e componentes para dispositivos microeletromecânicos com geometrias complexas e alta densidade de integração (Hu; Yu, 2010; Sundaram, 2019).
- Dispositivos biomédicos: produção de implantes personalizados, *scaffolds* para engenharia de tecidos e microagulhas para administração de medicamentos com geometrias otimizadas e biocompatibilidade aprimorada (Bhuiyan *et al.*, 2019; Cohen *et al.*, 2010).
- Armazenamento de energia: fabricação de eletrodos tridimensionais para baterias e supercapacitores com área superficial aumentada e propriedades eletroquímicas aprimoradas (Hussain *et al.*, 2021).
- Sensores: desenvolvimento de sensores eletroquímicos, biossensores e sensores SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) com sensibilidade e seletividade aprimoradas (Kim *et al.*, 2020).
- Catalisadores: produção de estruturas catalíticas tridimensionais com alta área superficial e composição controlada para aplicações em células a combustível, eletrólise da água e conversão de CO_2 (Iffelsberger; Pumera, 2021).
- Metamateriais: fabricação de metamateriais metálicos com propriedades ópticas, acústicas e mecânicas específicas para aplicações em blindagem eletromagnética, absorção de energia e dispositivos ópticos avançados (Chen *et al.*, 2022b).

- Engenharia de superfícies: revestimentos localizados com propriedades específicas (Song *et al.*, 2020; Xia *et al.*, 2020).

2.2.7 Desafios e Perspectivas Futuras da MAE

Apesar dos avanços significativos, a MAE ainda enfrenta desafios importantes que limitam sua adoção mais ampla. Li *et al.* (2022) e Siddiqui *et al.* (2023) identificam os seguintes desafios e direções futuras para pesquisa:

- Aumento da taxa de deposição: desenvolvimento de técnicas para aumentar a velocidade de fabricação sem comprometer a qualidade e precisão dos componentes.
- Melhoria da precisão geométrica: aprimoramento dos sistemas de controle e das estratégias de deposição para aumentar a fidelidade geométrica das estruturas fabricadas.
- Escalabilidade: desenvolvimento de abordagens para fabricar componentes de maior dimensão, mantendo a precisão e qualidade.
- Padronização e caracterização: estabelecimento de protocolos padronizados para caracterização e teste de componentes fabricados por MAE.
- Modelagem e simulação: desenvolvimento de modelos computacionais mais precisos para simular o processo de MAE, considerando fenômenos multifísicos como eletroquímica, fluidodinâmica e evolução microestrutural.
- Sustentabilidade: otimização dos processos de MAE para reduzir o consumo de recursos e minimizar o impacto ambiental.
- Integração em cadeias de produção: desenvolvimento de estratégias para integrar a MAE em linhas de produção existentes, facilitando sua adoção industrial.

As perspectivas futuras para a MAE são promissoras, com potencial para revolucionar a fabricação de componentes metálicos complexos em diversos setores industriais. A contínua evolução das técnicas, materiais e sistemas de controle deverá expandir progressivamente as capacidades e aplicações desta tecnologia emergente (Gu; Jiang, 2024).

2.3 COBRE

O cobre é um dos metais mais importantes na indústria moderna, desempenhando papel fundamental em diversos setores, desde a eletrônica até a construção civil. Suas propriedades físicas e químicas excepcionais, como alta condutividade elétrica e térmica, ductilidade, maleabilidade e resistência à corrosão, tornam-no um material estratégico para inúmeras aplicações tecnológicas. Nesse contexto, os processos de eletrodeposição de cobre têm sido amplamente estudados e aplicados industrialmente há décadas, constituindo uma das técnicas mais consolidadas para a obtenção de revestimentos metálicos funcionais e decorativos (Paunovic; Schlesinger, 2010).

Este tópico aborda processos e aplicações tanto da eletrodeposição convencional de cobre quanto da manufatura aditiva eletroquímica deste metal, estabelecendo as conexões entre estas tecnologias e explorando seus desenvolvimentos recentes, desafios e perspectivas futuras.

2.3.1 Eletrodeposição de Cobre

A eletrodeposição de cobre é um processo eletroquímico fundamental com vasta aplicação industrial, desde o refino de metais até a fabricação de componentes microeletrônicos. A seguir, uma descrição técnica e científica do processo.

2.3.1.1 Fundamentos Eletroquímicos

A eletrodeposição de cobre é um processo eletroquímico no qual íons de cobre (Cu^{2+}) presentes em uma solução eletrolítica são reduzidos a cobre metálico (Cu^{0}) na superfície de um substrato condutor (cátodo), mediante a aplicação de uma corrente elétrica. Este processo é governado pela lei de Faraday, que estabelece uma relação direta entre a quantidade de material depositado e a carga elétrica transferida durante o processo (Paunovic; Schlessinger, 2006).

A reação catódica fundamental que ocorre durante a eletrodeposição de cobre pode ser representada pela equação:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0} \quad (12)$$

Esta reação de redução possui um potencial padrão de +0,34 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), o que confere ao cobre uma característica particularmente

vantajosa para estudos fundamentais e aplicações práticas: em uma ampla faixa de potenciais aplicados, a reação de evolução de hidrogênio (HER) não ocorre de maneira significativa, resultando em alta eficiência de corrente (Landolt, 2002).

O processo de eletrodeposição de cobre envolve várias etapas sequenciais, incluindo: (1) transporte de massa dos íons Cu^{2+} do seio da solução para a superfície do cátodo; (2) transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito; (3) incorporação dos átomos de cobre na rede cristalina do depósito em crescimento; e (4) redistribuição dos átomos na superfície por difusão. Cada uma destas etapas pode atuar como limitante da taxa global do processo, dependendo das condições operacionais específicas (Budevski; Staikov; Lorenz, 1996).

2.3.1.2 Banhos Eletrolíticos para Deposição de Cobre

Os banhos eletrolíticos utilizados para a eletrodeposição de cobre podem ser classificados em diferentes categorias, cada uma com características específicas e aplicações particulares. Os principais tipos incluem:

2.3.1.2.1 Banhos à Base de Sulfato

Os banhos à base de sulfato de cobre ($CuSO_4$) são os mais amplamente utilizados na indústria, devido à sua estabilidade, baixo custo e facilidade de controle. A formulação básica consiste em sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) como fonte de íons metálicos e ácido sulfúrico (H_2SO_4) como eletrólito suporte, que aumenta a condutividade da solução e previne a formação de hidróxidos insolúveis (Walsh; Low, 2016).

A composição típica de um banho de sulfato de cobre ácido inclui: sulfato de cobre pentahidratado de 200 g/L a 250 g/L; ácido sulfúrico de 45 g/L a 90 g/L; temperatura de operação entre 20 °C a 30 °C; e densidade de corrente elétrica de 1 A/dm² a 10 A/dm². Estes banhos produzem depósitos com boa aderência, baixa porosidade e excelentes propriedades mecânicas e elétricas. No entanto, seu poder de penetração é limitado, resultando em distribuição de corrente não uniforme em geometrias complexas (Paunovic; Schlesinger, 2010).

2.3.1.2.2 Banhos à Base de Cianeto

Historicamente, os banhos à base de cianeto de cobre foram amplamente utilizados devido ao seu excelente poder de penetração e capacidade de produzir depósitos uniformes mesmo em geometrias complexas. Estes banhos operam em meio alcalino e utilizam complexos de cianeto de cobre ($[Cu(CN)_3]^{2-}$ ou $[Cu(CN)_4]^{3-}$) como fonte de íons metálicos (Bonou *et al.*, 2002).

No entanto, devido à alta toxicidade dos cianetos e às rigorosas regulamentações ambientais, o uso destes banhos tem diminuído significativamente nas últimas décadas, sendo gradualmente substituídos por alternativas mais seguras e ambientalmente aceitáveis *(Nunes et al., 1994)*.

2.3.1.2.3 Banhos à Base de Pirofosfato

Os banhos de pirofosfato de cobre operam em pH neutro a levemente alcalino e utilizam complexos de pirofosfato de cobre ($[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$) como fonte de íons metálicos. Estes banhos representam uma alternativa mais segura aos banhos de cianeto, oferecendo bom poder de penetração e capacidade de produzir depósitos uniformes em geometrias complexas (Walsh; Low, 2016).

A composição típica inclui: pirofosfato de cobre de 30 g/L a 100 g/L; pirofosfato de potássio de 150 g/L a 450 g/L; pH de 8,0 a 9,0 e temperatura de operação de 50 °C a 60 °C. Os depósitos obtidos a partir destes banhos apresentam boa ductilidade e baixa tensão interna, sendo particularmente adequados para aplicações em circuitos impressos e componentes eletrônicos (Paunovic; Schlesinger, 2010).

2.3.1.2.4 Banhos Isentos de Cianeto para Aplicações Específicas

Diversos banhos alternativos têm sido desenvolvidos para substituir os banhos à base de cianeto em aplicações específicas. Estes incluem banhos à base de sulfamato, fluoborato, metanossulfonato e outros sistemas complexantes, como EDTA, tartarato e citrato (Walsh; Low, 2016).

Um exemplo promissor são os banhos à base de glicerol, que têm demonstrado capacidade de produzir depósitos de cobre com excelentes propriedades mecânicas e elétricas, utilizando um aditivo de baixo custo e ambientalmente amigável (Barbosa, 2021).

2.3.1.3 Aditivos e Seus Efeitos na Eletrodeposição de Cobre

Os aditivos desempenham um papel crucial na eletrodeposição de cobre, modificando significativamente as características do processo e as propriedades dos depósitos obtidos. Estes compostos são tipicamente utilizados em baixas concentrações (ppm) e podem ser classificados em três categorias principais: supressores, aceleradores e niveladores (Moffat; Wheeler; Josell, 2004).

2.3.1.3.1 Supressores

Os supressores, também conhecidos como inibidores ou agentes molhantes, são tipicamente polímeros de alta massa molecular, como polietilenoglicol (PEG) ou polipropileno glicol (PPG). Estes compostos adsorvem na superfície do cátodo, formando uma camada que inibe a redução dos íons de cobre, particularmente em áreas de alta densidade de corrente, como protuberâncias e bordas. Este efeito contribui para uma distribuição mais uniforme da corrente e, consequentemente, para depósitos mais homogêneos (West; Mayer; Reid, 2001).

2.3.1.3.2 Aceleradores

Os aceleradores, também chamados de brighteners ou agentes de brilho, são tipicamente compostos organossulfurados de baixa massa molecular, como bis(3-sulfopropil)dissulfeto (SPS) ou 3-mercapto-1-propanosulfonato (MPS). Estes aditivos atuam localmente, acelerando a redução dos íons de cobre em áreas específicas, como depressões e cavidades, onde a concentração de supressores é menor. Este mecanismo, conhecido como "*cuproselective action*", é fundamental para o preenchimento de cavidades e vias em processos de metalização de circuitos integrados (Moffat; Wheeler; Josell, 2004).

2.3.1.3.3 Niveladores

Os niveladores são geralmente compostos orgânicos nitrogenados, como tioureia, benzotriazol (BTA) ou Janus Green B. Estes aditivos adsorvem preferencialmente em áreas de alta densidade de corrente, inibindo localmente a deposição de cobre e promovendo o nivelamento da superfície. Além disso, muitos niveladores atuam como refinadores de grão, contribuindo para depósitos mais compactos e com melhores propriedades mecânicas (West; Mayer; Reid, 2001).

A interação sinérgica entre estes diferentes tipos de aditivos é fundamental para o controle preciso da morfologia, microestrutura e propriedades dos depósitos de cobre, sendo particularmente crítica em aplicações de alta tecnologia, como a metalização de circuitos integrados pelo processo damasceno (Moffat; Wheeler; Josell, 2004).

2.3.2 Manufatura Aditiva Eletroquímica de Cobre

O cobre é o metal mais amplamente investigado nos estudos de manufatura aditiva eletroquímica (MAE), seguido pelo níquel (Ni). Essa predominância está associada à elevada eficiência faradaica do cobre durante a deposição e à sua ampla aplicabilidade em dispositivos eletrônicos, sobretudo na formação de interconexões em circuitos integrados e placas de circuito impresso (PCIs), devido à sua alta condutividade elétrica. Outro fator determinante é o potencial padrão de redução de +0,34 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, valor que favorece a deposição seletiva do metal, minimizando a ocorrência da reação de evolução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction* – HER) nas condições eletroquímicas usualmente empregadas. Tal característica aumenta a seletividade e a eficiência do processo, reduzindo perdas energéticas associadas a reações secundárias (Siddiqui *et al.*, 2023).

As propriedades finais do cobre fabricado por MAE são fortemente determinadas pela microestrutura obtida, a qual depende diretamente dos parâmetros de processo e da técnica utilizada. Estudos recentes têm investigado sistematicamente essas relações, para otimizar as condições de fabricação e obter estruturas com desempenho ajustado a cada aplicação (Li *et al.*, 2022a).

2.3.2.1.1 Microestrutura

O cobre obtido por MAE geralmente apresenta microestrutura policristalina, com tamanho de grão variando de nanométrico a micrométrico, dependendo das condições de deposição. Orientação cristalográfica, densidade de defeitos e porosidade também constituem aspectos relevantes, ao influenciarem diretamente as propriedades mecânicas e elétricas (Moffat; Wheeler; Josell, 2004). Técnicas de caracterização avançadas — como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) — têm sido amplamente aplicadas para correlacionar microestrutura e parâmetros de processo (Chen *et al.*, 2021).

2.3.2.1.2 Propriedades do Cobre

As propriedades mecânicas, incluindo dureza, resistência à tração, ductilidade e resistência à fadiga, são influenciadas significativamente pela microestrutura. Em geral, grãos mais finos resultam em maior dureza e resistência, seguindo a relação de Hall-Petch, embora possam reduzir a ductilidade (Paunovic; Schlesinger, 2010). Impurezas, inclusões ou porosidade tendem a comprometer o desempenho mecânico, razão pela qual estratégias como o uso de corrente pulsada e a adição de refinadores de grão ao eletrólito têm se mostrado eficazes na melhoria dessas propriedades (Chandrasekar; Pushpavanam, 2008).

Estudos demonstram a viabilidade de produzir estruturas desde a escala nanométrica (resoluções próximas a 100 nm) até milimétrica (alturas de até 2 mm), dependendo da técnica empregada (Hu; Yu, 2010; El-Giar *et al.*, 2000).

A condutividade elétrica e térmica do cobre obtido por MAE é normalmente inferior à do cobre bulk de alta pureza devido à presença de contornos de grão, defeitos e impurezas. Contudo, parâmetros de processo bem ajustados permitem atingir entre 90 % e 95 % da condutividade do cobre bulk, valor adequado para a maioria das aplicações (Chen *et al.*, 2021).

Em termos mecânicos, destacam-se durezas superiores às do cobre convencional, alcançando até 228 MPa para peças produzidas por EMC (Chen *et al.*, 2017), e tensões de escoamento acima de 960 MPa para estruturas nanogeminadas (nc-nt) obtidas por deposição eletroquímica localizada (DEL) com corrente pulsada (Daryadel *et al.*, 2017).

A rugosidade e a morfologia superficial dependem de fatores como potencial de deposição, concentração do eletrólito e presença de aditivos. Ademais, a estabilidade dimensional e a integridade estrutural são elevadas, viabilizando a fabricação de geometrias

complexas e de alto aspecto sem falhas, reforçando o potencial da MAE de cobre para aplicações estruturais e eletrônicas de alto desempenho (Li *et al.*, 2022a).

2.3.2.1.3 Características das Soluções na MAE de Cobre

Dos estudos conduzidos para MAE com aplicação de deposição de cobre, a maioria empregou soluções com sulfato de cobre ($CuSO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), com concentrações de sulfato variando entre 0,1 mol/L a 0,5 mol/L (≈ 25 g/L a 125 g/L) (Fan; Zhao; Wang, 2016; Muller; Muller; Hietschold, 2000; Nelson; Schwartz, 2005; Pané *et al.*, 2011; Said, 2004; Yong *et al.*, 2003). Hu; Yu (2010) empregaram uma solução eletrolítica de sulfato de cobre ($CuSO_4$) com concentração menor de 0,05 mol/L com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,05 mol/L e obtiveram nanofios de cobre com diâmetros entre 100 nm e 400 nm e comprimentos de até 80 μm, com excelente condutividade elétrica pela técnica EMC.

El-Giar *et al.* (2000) estudou a influência de solução eletrolítica com aditivos na técnica DEL, empregando duas composições de solução eletrolítica: sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) (250 g/L) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) (75 g/L), e uma solução comercial Udylite UBAC contendo $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (180 g/L), H_2SO_4 (75 g/L), cloreto (80 mg/L) e aditivos orgânicos. O material depositado apresentou microestrutura controlada, com a presença de aditivos orgânicos, potencial aplicado e concentração de íons de cobre afetando significativamente a eficiência da deposição e a qualidade das estruturas.

O estudo, conduzido por Pané *et al.* (2011), avaliou o efeito da sacarina como aditivo no processo de DEL para a fabricação de microcolunas de ligas Cu–Ni ricas em cobre. As microcolunas, com diâmetro médio de aproximadamente 100 μm e altura entre 700 μm e 800 μm, foram produzidas sobre substratos de latão utilizando microânodo de platina e um banho eletrolítico à base de sulfato e citrato. Os resultados demonstraram que todas as microcolunas apresentaram composição rica em cobre e gradiente composicional ao longo da altura, com maior teor de níquel na região superior. A adição de sacarina promoveu incremento de 5 % a 10 % at. no teor de Ni, redução significativa da porosidade e suavização da superfície dos grãos. Em termos de desempenho mecânico, observou-se aumento expressivo na dureza (de aproximadamente 142 MPa para 468 MPa) e no módulo de Young reduzido (de 1,3 GPa para 5,1 GPa) nas amostras obtidas com sacarina, efeito atribuído à maior compactação estrutural e ao incremento no teor de Ni. Do ponto de vista magnético, todas as amostras exibiram comportamento ferromagnético fraco, porém aquelas obtidas com sacarina apresentaram maior magnetização de saturação (~ 20 emu/cm³) em comparação às amostras

sem o aditivo (~ 10 emu/cm³), resultado associado à menor porosidade e à maior concentração de Ni.

Seol *et al.* (2015) também empregaram uma solução eletrolítica com alta concentração de sulfato de cobre ($CuSO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1,25 mol/L e 3,5 mol/L, respectivamente) com o objetivo de compreender o efeito da distância entre eletrodos e do potencial aplicado sobre a forma, a qualidade superficial e as dimensões das estruturas obtidas para a técnica DEL. A elevada concentração de ácido na solução contribuiu para maior condutividade e deposição mais estável.

Wang; Xiao; He (2016) utilizaram uma solução eletrolítica de sulfato de cobre ($CuSO_4$) com maior concentração de 0,8 mol/L para a deposição eletroquímica por DEL. Com essa solução, a taxa de deposição foi medida em função do potencial aplicado, potenciais mais baixos (2,0 V) a taxa de deposição foi próxima de 0,5 μm/s, potenciais intermediários (~ 2,4 V) a taxa de deposição foi próxima de 1 μm/s e potenciais altos (> 2,8 V) houve um aumento acentuado da taxa de deposição, chegando a aproximadamente 3 μm/s.

Ren *et al.* (2022) para a deposição eletroquímica por DEMFA empregaram uma solução eletrolítica de sulfato de cobre ($CuSO_4$) com concentração de 0,5 mol/L (79,8 g/L) associada a uma solução suporte contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) com 54×10^{-3} mol/L (5,30 g/L) e ácido clorídrico **(**HCl) com 5×10^{-2} mol/L (1,82 g/L)**,** que atuou para aumentar a condutividade e melhorar o suporte eletroquímico durante a deposição. O material depositado apresentou elevada pureza, com teor de cobre superior a 99,5 %, ausência de outros metais detectáveis, pequena quantidade de oxigênio atribuída à oxidação superficial após a deposição e traços de silício oriundos do substrato. Do ponto de vista morfológico, as estruturas obtidas eram densas, sem defeitos macroscópicos, como vazios ou bolhas, e compostas por voxels fundidos ao nível atômico, apresentando acabamento superficial que variou conforme a pressão de extrusão empregada. As dimensões mínimas alcançadas incluíram fios com diâmetro aproximado de 800 nm. Em termos de desempenho mecânico, o material exibiu módulo de cisalhamento de aproximadamente 60,8 GPa, valor superior ao do cobre maciço (~ 44,2 GPa), resultado associado ao tamanho nanométrico dos grãos, conferindo elevada rigidez e resistência mecânica. Quanto às propriedades ópticas, observou-se baixa refletividade, inferior a 15 % para comprimentos de onda menores que 550 nm, atribuída à textura superficial compatível com a escala do comprimento de onda da luz visível, favorecendo a absorção luminosa.

Gu; Marianov; Jiang (2024), utilizando um método de impressão 3D por jato de eletrólito de alta velocidade, empregaram uma solução base de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) saturado, com uma concentração de 15,5 % em massa (m/m) e como aditivo foi

adicionado nitrato de potássio (KNO_3) em diferentes concentrações para atuar como promotor de condutividade e equalizador de pH. As concentrações de KNO_3 testadas foram de 2 %, 4 % e 6 % em massa (m/m). A adição de nitrato de potássio (KNO_3) ao eletrólito de sulfato de cobre ($CuSO_4$) foi um ajuste crucial para controlar a nucleação do cobre, resultando em superfícies mais lisas e uniformes. O material depositado demonstrou propriedades notáveis, como uma superfície ultralisa com rugosidade média extremamente baixa, chegando a apenas 1,1 nm. Além disso, os microeletrodos apresentaram uma alta dureza de até 3,3 GPa — um valor significativamente superior aos 2,4 GPa obtidos por outros métodos de eletrodeposição —, que está associada ao refinamento dos grãos do material. A técnica também se destacou por sua eficiência, permitindo uma taxa de deposição rápida de 53,4 μm/h.

Um estudo bibliométrico dos artigos científicos que empregaram a eletrodeposição de cobre na pesquisa sobre MAE é apresentado na Tabela 2.1, destacando as soluções eletrolíticas empregadas, bem como as características do material obtido, quando analisado no estudo. Os artigos foram pesquisados entre janeiro de 2021 e março de 2025, utilizando como palavras chaves: *Electrochemical Additive Manufacturing, Electrochemical Printing e Electrodeposition Printing.*

Tabela 2.1 – Estudo bibliométrico de pesquisas científicas de MAE com deposição de cobre

Composição da Solução	Característica do depósito	Técnica	Referência
0,5 mol/L (79,8 g/L) $CuSO_4$	-	DEL	Müller; Müller; Hietschold (2000)
250 g/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 75 g/L de H_2SO_4 com e sem 0,04 g/L de tiouréia ou 180 g/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (),75 g/L de H_2SO_4 80 mg/L Clorido íon	Colunas de cobre com estruturas lisas, de granulação fina e microcristalinas com um grau de porosidade muito baixo	DEL	El-Giar *et al.* (2000)
250 g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 75 g/L H_2SO_4	-	DEL	Yong *et al.* (2003)
250 g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	-	DEL	Said (2004)
0,1 mol/L (16,0 g/L) $CuSO_4$, 0,001 mol/L (0,01 g/L) H_2SO_4	Depósito de Cu com grandes cristais e denso	DEJet	Nelson; Schwartz (2005)
0,8 mol/L (199,8 g/L) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,65 mol/L (63,8 g/L) H_2SO_4	-	DEL	Yang *et al.* (2008)
0,8 mol/L (199,8 g/L) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,65 mol/L (63,8 g/L) H_2SO_4	Depósito de cobre cilíndrico de diâmetro uniforme	DEL	Lin *et al.* (2009)
0,05 mol/L (8 g/L) $CuSO_4$	Alta força de ligação ~39 MPa, resistividade elétrica: 1,6 x 10^{-8} ohm·m	EMC	Hu; Yu (2010)
0,5 mol/L (124,8 g/L) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,35 mol/L (34, 3 g/L) H_2SO_4	Coluna de cobre circular uniforme de diâmetro constante com uma estrutura interna compacta e uma superfície lisa	DEL	Lin *et al.* (2010)

0,7 mol/L (184 g/L) $NiSO4 \cdot 6H_2O$, 0,025 mol/L (6,2 g/L) $CuSO4 \cdot 5H_2O$, 0,3 mol/L (63,0 g/L) $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 8×10^{-4} mol/L (0,2 g/L) $NaC1_2H_25SO_4$ $2{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L (0,4 g/L) sacarina	Liga de Ni.Cu	DEL	Pané *et al.* (2011)
1,05 mol/L (262,2 g/L) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,8 mol/L (78,5 g/L) H_2SO_4	-	EMC	Seol *et al.* (2015)
250 g/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 50 g/L de H_2SO_4	Peças de cobre com bom formato e estrutura interna nanocristalina	DEJet	Fan; Zhao; Wang (2016)
0,8 mol/L (199,8 g/L) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$		DEL	Wang; Xiao; He (2016)
0,05 mol/L (8 g/L) $CuSO_4$	Linhas de cobre com dureza Vickers de 211 a 228 MPa e condutividade elétrica de 1,31 x 10^6 a 6,86 x 10^6 S/m	EMC	Chen *et al.* (2017)
Não informado	Fio de cobre com microestrutura nanocristalina notável resistência ao escoamento de mais de 960 MPa	EMC	Daryadel *et al.* (2018)
0,5 mol/L (79,8 g/L) $CuSO_4$	Módulo de elasticidade 116,4 ± 4,0 GPa	EMC	Lin; Zhang; Yu (2019)
0,8 mol/L (127,7 g/L) $CuSO_4$ 0,5 mol/L (49,0 g/L) H_2SO_4	-	DEMFA	Ercolano *et al.* (2020)
0,05 mol/L (8 g/L) $CuSO_4$	-	EMC	Liao *et al.* (2020)
0,5 mol/L (79,8 g/L) $CuSO_4$	-	MCE	Chen *et al.* (2021)
0,2 mol/L (31,9 g/L) $CuSO_4$	-	MCE	Wang *et al.* (2020)
0,2 mol/L (31,9 g/L) $CuSO_4$	Micropilares de alta densidade e com nanograos com pequenos diâmetros variando de 10 nm a 40 nm	MCE	Wang *et al.* (2022)
0,5 mol/L (124,8 g/L) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,8 mol/L (78,5 g/L) H_2SO_4 0,5 mM HCl	Teor de cobre acima de 99,5%	µAM	Ren *et al.* (2022)
0,2 mol/L (31,9 g/L) $CuSO_4$	-	LED	Xu *et al.* (2023)
$CuSO_4$ saturado 2 %, 4 % e 6 % em massa de KNO_3	Superfície com rugosidade média (Ra) de 1,2 nm e microdureza de até 3,3 GPa	Jet ECD	Gu; Marianov; Jiang (2024)
0,5 mol/L (79,8 g/L) $CuSO_4$	Qualidade excepcional e teor de cobre de até 99,5%	µAM	Wang *et al.* (2024)

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE COBRE ELETRODEPOSITADAS

A caracterização de superfícies e depósitos de cobre eletrodepositado é uma etapa fundamental para o controle de qualidade, otimização de processos e desenvolvimento de novas aplicações em diversas áreas da engenharia, especialmente na eletrônica, microfabricação e engenharia de superfícies. As propriedades funcionais de um depósito de cobre, como condutividade elétrica, resistência à corrosão, comportamento mecânico e aparência estética, são intrinsecamente dependentes de suas características morfológicas, microestruturais e de

dureza. Portanto, a avaliação precisa e sistemática destes parâmetros é essencial para garantir o desempenho e a confiabilidade dos componentes fabricados (Paunovic; Schlesinger, 2010).

2.4.1 Avaliação da Morfologia Superficial

A morfologia da superfície de um depósito de cobre eletrodepositado é uma característica crítica que influencia diretamente suas propriedades funcionais, como atrito, desgaste, adesão, molhabilidade e aparência visual. A topografia da superfície é geralmente descrita em termos de rugosidade e ondulação, que representam desvios da superfície ideal em diferentes escalas espaciais (Bhushan, 2013).

2.4.1.1 Rugosidade Superficial

A rugosidade superficial corresponde às irregularidades de curto espaçamento presentes em uma superfície, geralmente associadas a desvios de alta frequência e pequena amplitude em relação ao perfil nominal. Essas irregularidades decorrem, no caso da eletrodeposição, dos mecanismos de nucleação e crescimento dos grãos metálicos. A caracterização quantitativa da rugosidade é normatizada pela ABNT NBR ISO 4287:2002, que estabelece os parâmetros de perfil mais utilizados em metrologia e controle de qualidade (Gadelmawla *et al.*, 2002; Bhushan, 2013):

- Ra (desvio aritmético médio do perfil de rugosidade avaliado): valor médio aritmético dos valores absolutos dos desvios do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do comprimento de amostragem. É o parâmetro mais empregado para especificação e inspeção de superfícies, embora não represente adequadamente a distribuição de picos e vales.
- Rq (desvio médio quadrático do perfil de rugosidade avaliado): raiz quadrada da média dos quadrados dos desvios do perfil em relação à linha média. Por ser matematicamente mais sensível a valores extremos, reflete melhor a presença de picos e vales acentuados.
- Rz (altura máxima do perfil de rugosidade): soma da altura máxima dos picos do perfil de rugosidade (Zp) e a maior das profundidades dos vales do perfil (Zv), no comprimento de amostragem. Este parâmetro fornece uma estimativa mais representativa da amplitude média das irregularidades.

- Rt (altura total do perfil de rugosidade): soma das maiores alturas de pico do perfil (Zp) e das maiores profundidades dos vales do perfil (Zv) no comprimento de avaliação. Indica a amplitude máxima das irregularidades de rugosidade.
- Rp (altura máxima do pico do perfil de rugosidade): distância, medida em relação à linha média, entre o ponto mais alto (pico máximo) do perfil de rugosidade e a própria linha média dentro do comprimento de amostragem. Esse parâmetro é particularmente útil para avaliar a proeminência dos picos da superfície.
- Rsk (fator de assimetria do perfil avaliado - *skewness*): parâmetro adimensional que descreve a assimetria da distribuição dos desvios do perfil em relação à linha média. Valores Rsk > 0 indicam predominância de picos, enquanto Rsk < 0 indicam predominância de vales. Um valor próximo de zero sugere distribuição aproximadamente simétrica.
- Rku (fator de achatamento do perfil avaliado - *kurtosis*): parâmetro adimensional que descreve a forma da distribuição dos desvios em termos de sua "pontiagudez" ou "achatamento". Valores Rku > 3 indicam presença de picos ou vales acentuados (superfície mais irregular), enquanto Rku < 3 indicam uma distribuição mais plana. O valor Rku = 3 corresponde a uma distribuição normal.

A aplicação desses parâmetros, conforme estabelecido pelas normas internacionais e nacionais, permite padronizar a descrição da topografia superficial e possibilita a comparação confiável entre diferentes processos e condições experimentais.

2.4.1.2 Ondulação Superficial

A ondulação refere-se às irregularidades de baixa frequência e maior amplitude, que podem ser causadas por variações nas condições de processo, como distribuição de corrente não uniforme, instabilidades hidrodinâmicas ou vibrações mecânicas. A ondulação é tipicamente avaliada por parâmetros análogos aos da rugosidade (Wa, Wq, Wt), mas calculados a partir de um perfil filtrado que remove as componentes de alta frequência associadas à rugosidade (Bhushan, 2013).

2.4.2 Técnicas de Caracterização Morfológica

As técnicas de caracterização morfológica são fundamentais para investigar a forma, o tamanho, a distribuição e a topografia de superfícies e estruturas em diferentes escalas.

2.4.2.1 Perfilometria de Contato

A perfilometria de contato é uma técnica amplamente utilizada para a medição quantitativa da topografia superficial. O equipamento, conhecido como perfilômetro, utiliza uma ponta de diamante ou outro material duro, que percorre a superfície da amostra com uma força de contato controlada. O movimento vertical da ponta, que acompanha as irregularidades da superfície, é convertido em um sinal elétrico por um transdutor, gerando um perfil bidimensional da topografia (Bhushan, 2013).

A técnica de medição tátil da rugosidade superficial baseia-se na movimentação de uma ponta sensora em contato físico com a superfície da amostra. Devido às irregularidades presentes no perfil, a ponta vibratória acompanha as variações topográficas enquanto a amostra é deslocada linearmente sobre uma mesa motorizada. As oscilações verticais da ponta, resultantes dessas variações, são convertidas em sinais elétricos por um transdutor — podendo ser indutivo, piezoelétrico ou interferométrico — os quais são amplificados, digitalizados e posteriormente processados por um software especializado. Esse sistema é sensível a condições como velocidade de avanço e natureza da superfície avaliada (Stępień; Makieła; Świderski, 2023).

Essa metodologia apresenta diversas vantagens, destacando-se por sua robustez, maturidade tecnológica e capacidade de varredura sobre áreas relativamente extensas com elevada resolução vertical — frequentemente na faixa de nanômetros. No entanto, suas limitações incluem o potencial de dano a superfícies sensíveis devido ao contato mecânico, resolução lateral restrita pelo raio de curvatura da ponta, e uma velocidade de aquisição de dados relativamente baixa quando comparada a técnicas ópticas não destrutivas (Whitehouse, 2002).

2.4.2.2 Interferometria LASER

A interferometria LASER é uma técnica óptica sem contato que utiliza o princípio da interferência de ondas de luz para medir a topografia da superfície com alta precisão. Existem

diversas configurações de interferômetros, sendo a Interferometria de Varredura Vertical (VSI) e a Interferometria de Deslocamento de Fase (PSI) as mais comuns para a caracterização de superfícies (Malacara, 2007).

A interferometria óptica para medição de perfil superficial baseia-se na divisão de um feixe de luz coerente, geralmente proveniente de uma fonte LASER, em dois caminhos ópticos distintos: o feixe de referência, refletido por um espelho plano, e o feixe de medição, que incide sobre a superfície da amostra. Após serem refletidos, ambos os feixes são recombinados, originando um padrão de interferência com franjas claras e escuras. Essas franjas codificam as diferenças no caminho óptico percorrido por cada feixe, permitindo determinar variações topográficas da amostra com alta resolução e sem contato físico (Wang *et al.*, 2017).

Na técnica VSI o sistema óptico realiza deslocamentos controlados ao longo do eixo vertical. Durante essa varredura, a intensidade máxima das franjas de interferência é registrada ponto a ponto, possibilitando a reconstrução tridimensional do perfil da superfície. Já na PSI, a fase do feixe de referência é modulada por meio de dispositivos como transdutores piezoelétricos. Essa variação controlada permite o registro de múltiplos interferogramas com diferentes fases, os quais são processados para extrair a fase absoluta da interferência em cada ponto, que por sua vez é convertida em altura com elevada precisão (Wang *et al.*, 2017).

Essa metodologia apresenta vantagens significativas, como a operação sem contato físico com a amostra, natureza não destrutiva, elevada resolução vertical — frequentemente em escala subnanométrica — e alta velocidade de aquisição, permitindo a análise de áreas relativamente extensas. No entanto, seu desempenho pode ser comprometido em superfícies com baixa refletividade, inclinações acentuadas ou descontinuidades abruptas. Além disso, a resolução lateral é intrinsecamente limitada pelo comprimento de onda da luz utilizada e pela abertura numérica do sistema óptico (Malacara, 2007).

2.4.3 Análise da Microestrutura

A microestrutura de um depósito de cobre eletrodepositado, que inclui características como tamanho e forma dos grãos, orientação cristalográfica (textura), densidade de defeitos (discordâncias, maclas) e porosidade, tem um impacto profundo em suas propriedades mecânicas, elétricas e químicas. O controle da microestrutura é, portanto, essencial para a obtenção de depósitos com as propriedades desejadas (Paunovic; Schlesinger, 2010).

2.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das técnicas mais poderosas e versáteis para a caracterização da microestrutura de materiais. Ela utiliza um feixe de elétrons focalizado que varre a superfície da amostra, gerando diversos sinais que fornecem informações sobre a topografia, morfologia, composição e orientação cristalográfica (Lewis, 1992).

A MEV baseia-se na geração de um feixe de elétrons de alta energia (tipicamente entre 1 keV e 30 keV), produzido por um canhão de elétrons e direcionado sobre a superfície da amostra por meio de lentes eletromagnéticas. Esse feixe é varrido de forma controlada sobre a amostra, promovendo diversas interações entre os elétrons incidentes e os átomos do material, as quais resultam na emissão de diferentes sinais, como elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e raios-x característicos (Goldsttein *et al.*, 2003).

Os elétrons secundários, originados por interações inelásticas com os elétrons da amostra, possuem baixa energia e são extremamente sensíveis às variações topográficas. Isso os torna ideais para a obtenção de imagens morfológicas de alta resolução, permitindo a visualização detalhada de feições superficiais como grãos, poros, trincas e rugosidades. Já os elétrons retroespalhados resultam do espalhamento elástico do feixe primário pelos núcleos atômicos da amostra, fornecendo informações composicionais, uma vez que a intensidade do sinal está correlacionada ao número atômico médio da região analisada. Em materiais cristalinos, esse tipo de sinal também pode revelar contrastes associados à orientação cristalográfica, devido ao fenômeno de canalização dos elétrons (Goldsttein *et al.*, 2003).

Complementarmente, a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD), quando acoplada ao MEV, permite a caracterização cristalográfica da superfície da amostra. A interação dos elétrons com a estrutura cristalina gera padrões de Kikuchi, os quais são projetados em uma tela fosforescente e capturados por uma câmera de alta sensibilidade. A posterior análise computacional desses padrões possibilita a construção de mapas de orientação cristalográfica, revelando a distribuição, o tamanho e a forma dos grãos, além da identificação de contornos de grão, maclas e texturas preferenciais (Schwartz; Kumar; Adams, 2009).

Entre as principais vantagens da MEV, destacam-se a elevada resolução espacial, com capacidade de observação em escala nanométrica, grande profundidade de foco, que favorece a análise de superfícies irregulares, além da possibilidade de realizar análises composicionais (via espectroscopia de dispersão de energia de raios X – EDS) e cristalográficas (via EBSD). Entretanto, a técnica apresenta limitações importantes, como a necessidade de amostras condutoras ou recobertas com materiais condutores, além da exigência de ambiente de alto

vácuo, restringindo a análise de materiais contendo água ou compostos voláteis (Goldsttein *et al.*, 2003).

2.4.4 Avaliação da Microdureza

A microdureza é uma medida da resistência de um material à indentação ou à deformação plástica localizada. É uma propriedade mecânica importante que está correlacionada com a resistência ao desgaste, a resistência à tração e outras características de desempenho. A microdureza de depósitos de cobre eletrodepositado é fortemente influenciada pela microestrutura, especialmente pelo tamanho de grão, seguindo a relação de Hall-Petch (Paunovic; Schlesinger, 2010).

A técnica de dureza Vickers consiste na aplicação de uma carga conhecida — geralmente entre 0,009807 N (1 gf) e 9,807 N (1000 gf) — sobre um indentador de diamante com geometria piramidal de base quadrada e ângulo de 136° entre faces opostas. A carga é aplicada perpendicularmente à superfície da amostra, que deve estar adequadamente preparada com acabamento plano e polido para garantir a confiabilidade da medição. Após um tempo de permanência padronizado (tipicamente entre 10 s e 15 s), a carga é removida e a impressão residual é analisada por meio de microscopia óptica, medindo-se as duas diagonais da indentação (Gontarski; Casali; Mikowski, 2021).

A dureza Vickers (HV) é então calculada com base na força aplicada (F) e na média das diagonais da impressão (d), utilizando a equação padronizada:

$$HV = \frac{1{,}8544.F}{d^2} \tag{13}$$

Em que, F está em quilograma-força (kgf) e d em milímetros. Essa fórmula reflete a geometria constante do indentador, o que assegura que a relação entre carga e área de impressão seja invariável, permitindo que os valores de dureza sejam independentes da carga aplicada, desde que a amostra seja homogênea (Gontarski; Casali; Mikowski, 2021).

Dentre suas principais vantagens, destaca-se a ampla aplicabilidade a diferentes materiais, a precisão na medida e a existência de uma única escala de dureza, além da pequena dimensão das impressões, que minimiza danos à amostra. No entanto, a técnica exige controle rigoroso da preparação da superfície e da execução do ensaio. A determinação óptica das diagonais, por sua vez, está sujeita à variabilidade do operador e à resolução do sistema de medição, podendo introduzir incertezas nos resultados (Gontarski; Casali; Mikowski, 2021).

A transição da macro para microdureza está associada à redução da carga aplicada (tipicamente de 10 gf a 1 kgf para microdureza**)** e à necessidade de considerar efeitos como a influência do substrato, o tamanho de grão e a preparação da amostra. Essa baixa carga é necessária para que a profundidade da indentação não ultrapasse 10 % da espessura da camada analisada, minimizando a influência do substrato — um dos pontos mais críticos na interpretação dos resultados de dureza em filmes finos (Broitman, 2017).

2.4.5 Análises Estatísticas

A análise estatística geralmente tem início com métodos descritivos, cujo objetivo é sintetizar e organizar os dados de maneira objetiva e compreensível. O uso de medidas de tendência central, como a média ($\bar{x}$), e de dispersão, como o desvio padrão (s) e o coeficiente de variação (CV), constitui uma prática consolidada para a caracterização de um conjunto de dados (Guedes *et al.*, 2005). As fórmulas são apresentadas:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{14}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{15}$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\ \% \tag{16}$$

A média fornece um valor representativo do conjunto, enquanto o desvio padrão quantifica a variabilidade ou a dispersão dos dados em torno dessa média (Morais, 2005). O coeficiente de variação, por sua vez, oferece uma medida de dispersão relativa, sendo particularmente útil para comparar a variabilidade de diferentes conjuntos de dados, uma vez que é adimensional. Valores elevados de CV indicam uma maior heterogeneidade nos dados (Guedes *et al.*, 2005).

A análise de correlação é uma ferramenta importante para investigar como duas variáveis se relacionam entre si. Entre os métodos disponíveis, o Coeficiente de Correlação de Pearson (r) — apresentado na Equação 17 — é um dos mais utilizados. Ele indica a força e a direção da relação linear entre duas variáveis numéricas (MIOT, 2018).

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}} \tag{17}$$

O valor de r pode variar de -1 a +1:

- r = -1 representa uma correlação negativa perfeita (quando uma variável aumenta, a outra diminui na mesma proporção);
- r = +1 indica uma correlação positiva perfeita (ambas aumentam ou diminuem juntas);
- r = 0 sugere ausência de correlação linear.

Antes de calcular o coeficiente, recomenda-se observar um diagrama de dispersão, que permite visualizar se existe e qual é o tipo de relação entre as variáveis (Miot, 2018). Por fim, é essencial lembrar que correlação não implica causalidade: mesmo que duas variáveis apresentem uma correlação significativa, isso não significa que uma cause a outra — somente que elas variam de forma associada (Miot, 2018; Guimarães, s.d.).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, apresenta-se a descrição detalhada do aparato experimental e parâmetros utilizados nos ensaios experimentais conduzidos visando estabelecer uma correlação robusta entre os parâmetros de processo e as propriedades do material. O delineamento completo do procedimento experimental adotado, incluindo a definição dos limites do domínio experimental, é apresentado e discutido. Adicionalmente, são especificados os equipamentos empregados nas etapas de caracterização das amostras, assim como as respectivas condições operacionais e parâmetros relevantes.

3.1 APARATO EXPERIMENTAL

Os ensaios experimentais, inicialmente, foram conduzidos utilizando a técnica de menisco confinado (EMC) e, posteriormente, o aparato experimental foi adaptado para eletrodeposição por jato (DEJet).

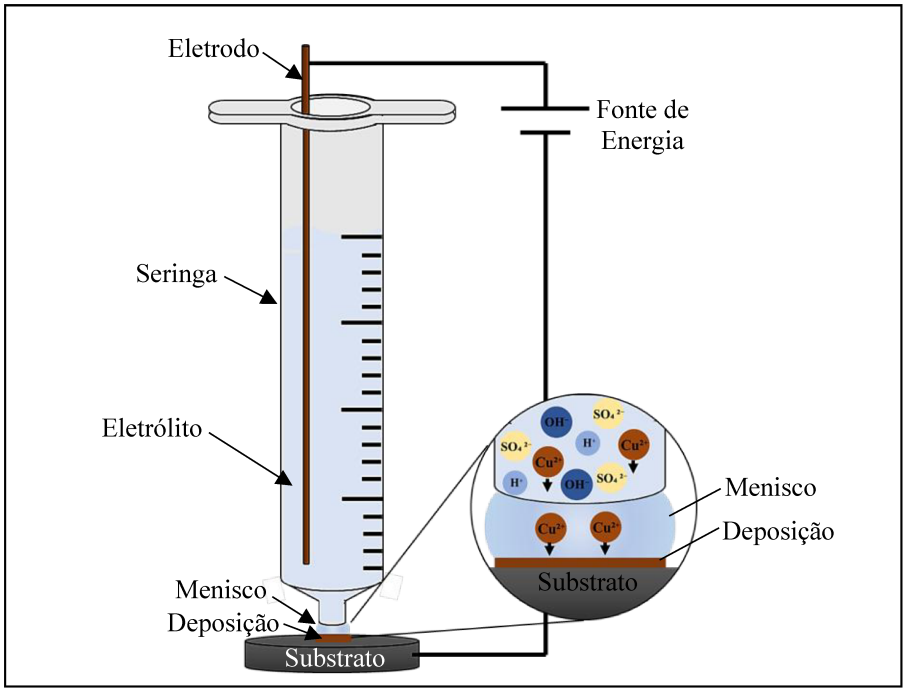
3.1.1 Módulo de Eletrodeposição

A configuração do módulo de eletrodeposição foi modificada ao longo dos ensaios experimentais, em resposta às necessidades de aprimoramento identificadas durante sua execução.

A primeira fase de experimentos consistiu em realizar ensaios preliminares com o sistema EMC. Nesta fase de ensaios, para o módulo de eletrodeposição, foi empregada uma seringa hipodérmica de polipropileno com capacidade de 3 mL e com bocal de diâmetro interno de 2 mm. Um fio de cobre com 2,2 mm de diâmetro e 87 mm de comprimento foi utilizado como eletrodo (ânodo). Duas configurações foram empregadas na formação do menisco: a configuração inicial consistiu em utilizar o bocal da seringa para depositar o material diretamente sobre o substrato, delimitando a área de deposição em formato circular; a segunda configuração utilizou um retentor de borracha adaptado ao bocal da seringa, contendo um furo central de 1 mm. Nesta última configuração, um êmbolo de retenção com o eletrodo embutido foi incorporado à seringa para impulsionar o fluido eletrolítico através do bocal, estabelecendo a ponte líquida entre o módulo de eletrodeposição e o substrato. A configuração esquemática do módulo de deposição é mostrada na Figura 3.1, na qual a seringa atua como sonda para o processo de deposição eletroquímica. Adicionalmente, o detalhe lateral ilustra a solução

eletrolítica à base de sulfato de cobre, com a representação da migração dos íons Cu^{2+} em direção ao substrato.

Figura 3.1 – Configuração esquemática do sistema simplificado de manufatura aditiva eletroquímica por menisco confinado empregado nos ensaios preliminares



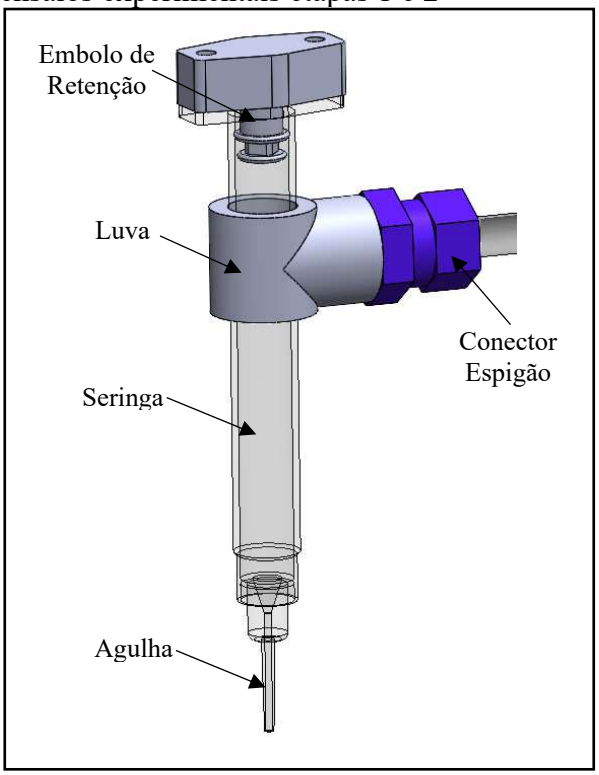
Fonte: Elaborado pelo autor.

Posteriormente, os ensaios experimentais foram realizados com o sistema DEJet. Então, o módulo de eletrodeposição foi modificado para a implementação deste. Para o corpo do módulo de eletrodeposição, manteve-se o uso de uma seringa hipodérmica de 3 mL, adaptada com uma luva fabricada em poli(ácido 2-hidroxipropanoico) (PLA) por manufatura aditiva do tipo Fabricação de Filamentos Fundidos (FFF) aderida ao corpo da seringa com cola adesiva instantânea universal de cianoacrilato da marca Super Bonder®, para viabilizar a conexão da mangueira que conduz o fluxo de solução eletrolítica. E um êmbolo de retenção também fabricado em PLA que foi aparafusado na parte superior da seringa para oclusão hermética do módulo de eletrodeposição. A conexão, inicialmente, foi realizada com um conector roscado do tipo espigão fabricado em latão alumínio anodizado com acabamento pintado do fabricante Festo®. Optou-se, posteriormente, por um conector união para mangueiras de aquário, fabricado em acrílico. A agulha da seringa, confeccionada em aço inoxidável, com diâmetro interno de 0,462 mm — medido com microscópio óptico ferramenteiro Olympus SZ61 com resolução de

0,001 mm — foi empregada como bocal do módulo de eletrodeposição, cumprindo também a função de ânodo.

O projeto CAD (*Computer Aided Design*) do módulo de eletrodeposição utilizado nos ensaios experimentais das etapas 1 e 2, evidenciando a seringa funcionando como corpo do módulo de eletrodeposição, é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Projeto CAD em perspectiva do módulo de eletrodeposição para manufatura aditiva eletroquímica por jato empregado nos ensaios experimentais etapas 1 e 2



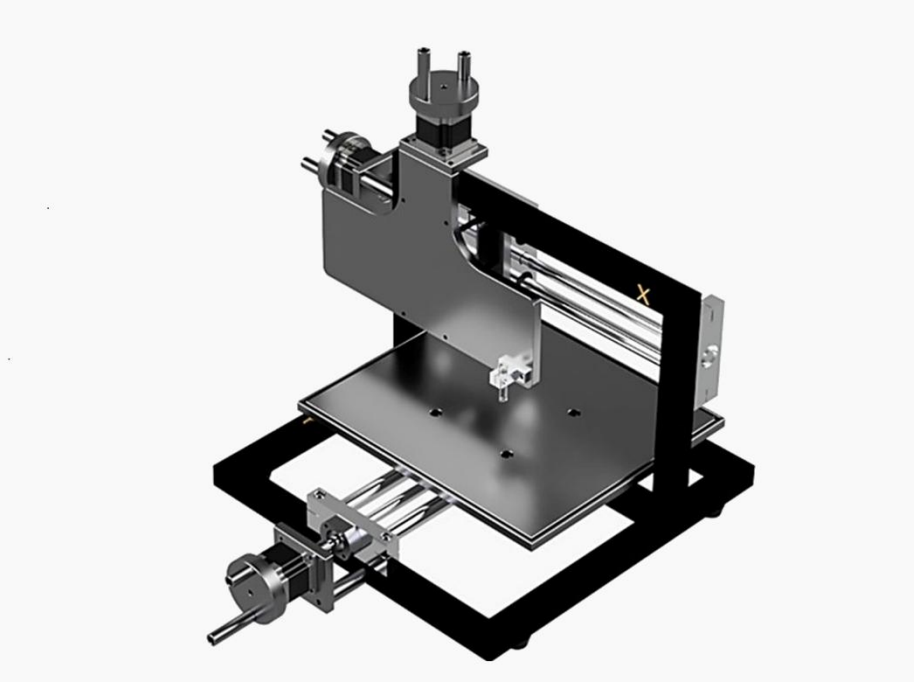
Fonte: Elaborado pelo autor.

Adicionalmente, uma terceira configuração para o módulo de eletrodeposição foi implementada na etapa final dos ensaios experimentais. Nesta configuração, utilizou-se uma seringa de 1 mL adaptada com uma luva produzida por MA por fotopolimerização a LASER (FPL). A luva teve seu projeto aprimorado, apresentando uma saída cônica, projetada para permitir a conexão direta com a mangueira remanescente da bomba peristáltica. Como eletrodo ânodo, empregou-se um fio de cobre com diâmetro de 8 mm, inserido internamente no êmbolo de retenção da seringa. Para a configuração do bocal, foi realizado um orifício com diâmetro de 0,5 mm na extremidade da seringa.

3.1.2 Minimáquina-Ferramenta Multifuncional CNC

O módulo de eletrodeposição foi fixado na plataforma de multiprocessos de uma minimáquina-ferramenta multifuncional em desenvolvimento no Laboratório de Ensino e Pesquisa de Usinagem (LEPU) e Laboratório de Manufatura Avançada FEMEC MAKER. O projeto CAD em perspectiva da minimáquina-ferramenta multifuncional CNC (*Computer Numeric Control*) é apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Projeto CAD em perspectiva da minimáquina-ferramenta multifuncional CNC desenvolvida no LEPU e FEMEC MAKER da Universidade Federal de Uberlândia e apoio do projeto de pesquisa FAPEMIG APQ-01759-17



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa minimáquina foi desenvolvida para implementação de estudos com manufatura híbrida (MH), podendo ser acoplados diferentes sistemas de MA (DED, extrusão de polímeros, extrusão de compósitos reforçados com fibras contínuas — não mostrados no desenho) e manufatura subtrativa (MS) (usinagem mecânica, LASER e eletroquímica — não mostrados no desenho) sobre a plataforma vertical multiprocessos, atuando simultaneamente ou não, integradamente ao contexto da Indústria 4.0. Foi constituída de estrutura tubular de aço carbono soldado e preenchida com granito sintético para absorção de vibrações internas e externas ao sistema e melhor estabilidade dimensional e geométrica. A minimáquina multifuncional apresenta sistema cartesiano de três eixos lineares ortogonais, emprega guias lineares

cilíndricas biapoiadas, fusos de esferas recirculantes de castanha simples (com elementos pré-carregados) biapoiados em mancais com rolamentos de contato angular próximos aos motores e rígido de esferas livre nas outras extremidades, motores de passo NEMA 23, para permitir a movimentação com 3 graus de liberdade. Possui envelope útil de 190 mm no eixo X, 315 mm no eixo Y e 100 mm no eixo Z. A mesa de construção pode receber plataforma de aquecimento para aplicação em MA com faixa de operação até 150 °C. O equipamento também pode ser operado manualmente por meio de manípulos graduados nos três eixos lineares, agilizando o referenciamento ou execução de processos manuais e ensaios preliminares.

3.1.3 Suporte do Substrato

Nos ensaios preliminares com o sistema EMC, foi empregada, como base para o suporte dos substratos e conexão elétrica, uma morsa especialmente projetada com micro ajuste em formato paralelepípedo fabricada em alumínio comercialmente puro, com dimensões de 75 mm x 75 mm x 15 mm. Para garantir uma boa conexão elétrica, um disco de aço AISI-1020, com 32 mm de diâmetro, foi parafusado à base de alumínio e isolado desta por um anel de nailon.

Para a implantação do sistema DEJet, foi necessário equipar o sistema com uma cuba coletora da solução eletrolítica expelida pelo módulo de eletrodeposição, permitindo seu retorno ao reservatório. Três configurações da cuba com a plataforma de construção foram testadas, devido à agressividade química da solução eletrolítica que demandou diversas tentativas para encontrar um material quimicamente compatível.

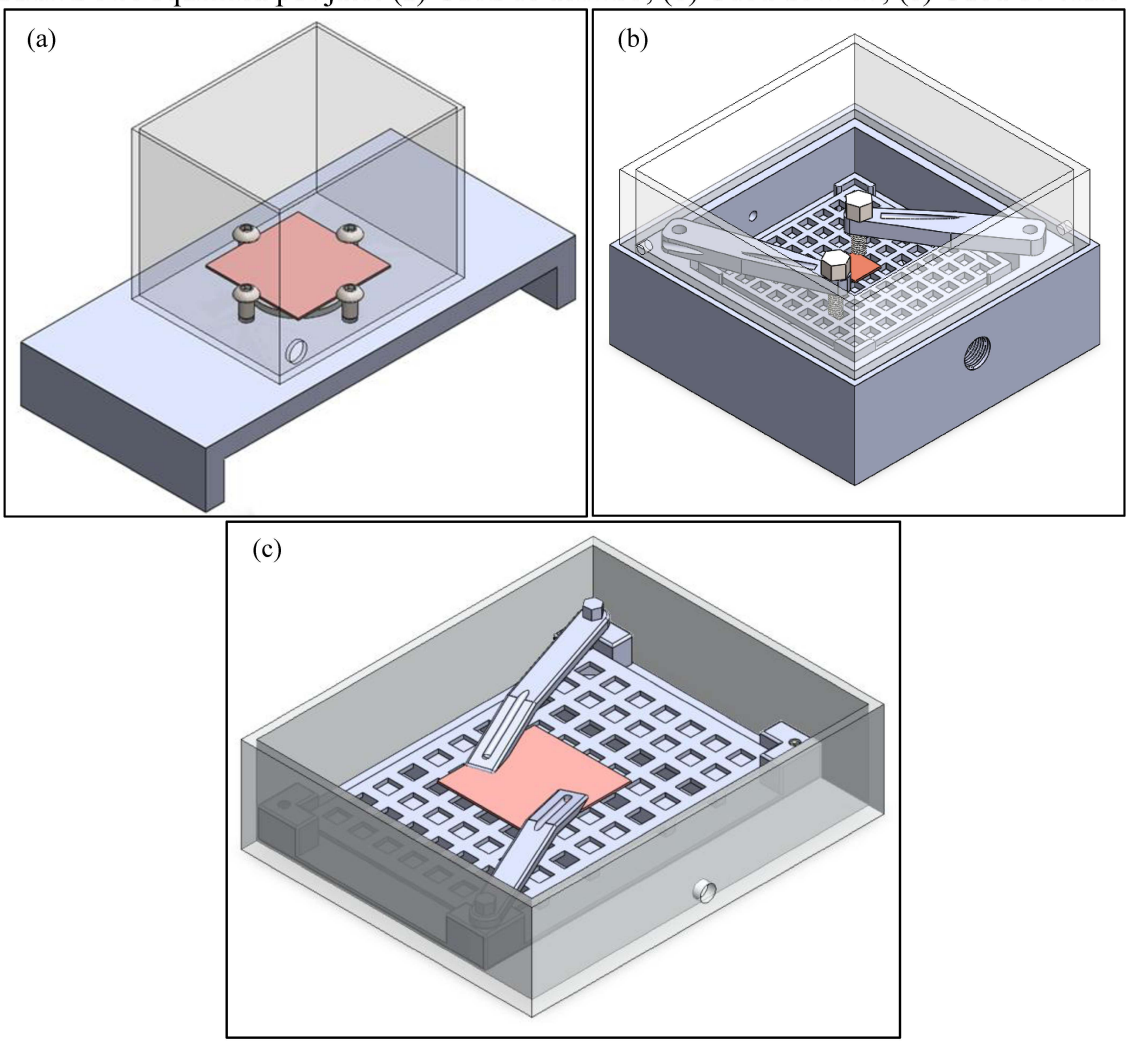
A primeira configuração foi uma cuba fabricada em placas de acrílico de 4 mm de espessura, com dimensões de 100 mm de comprimento, 80 mm de largura e 80 mm de profundidade. Ao fundo da cuba foi adaptado um flange de poliamida que possibilitou o acoplamento de uma peça de aço no formato cilíndrico com a função de estabelecer o contato elétrico. Na extremidade inferior da peça cilíndrica, um fio condutor é fixado com parafuso, o qual é conectado à fonte de energia elétrica. Para fixação do substrato condutor, quatro parafusos M6 em poliamida foram colocados nas laterais do substrato. Na Figura 3.4(a) é mostrado o CAD desta proposta para a cuba com a plataforma de construção.

Em uma segunda abordagem, a cuba foi fabricada por manufatura aditiva FFF utilizando filamento de PLA, com impermeabilização interna de resina epóxi. Visando facilitar o manuseio e a visualização do processo, foram construídas paredes de acrílico. O sistema de fixação do substrato incluiu uma grade suspensa ao fundo da cuba, a qual apoiava o substrato condutor, preso por garras também fabricadas em PLA, fixadas em dois vértices paralelos da

cuba para ter liberdade de movimento de rotação. Essas garras foram conectadas ao substrato condutor por parafuso metálico e este, por sua vez, foi conectado a um fio condutor ligado ao polo negativo da fonte, permitindo assim o contato elétrico do substrato. Na Figura 3.4(b) é mostrado o CAD desta proposta para a cuba com a plataforma de construção.

A terceira configuração consistiu na construção da cuba em vidro com adaptação interna de uma grade e garras em PLA, fabricadas por FFF, para fixação e contato elétrico do substrato condutor. O contato elétrico foi mantido via fio condutor fixado na parte de baixo da garra, a qual pressiona o fio condutor contra o substrato. Na Figura 3.4(c) é mostrado o CAD desta proposta para a cuba com a plataforma de construção.

Figura 3.4 – Projeto CAD em perspectiva das três configurações para a cuba com a plataforma de construção implementadas nos ensaios experimentais de manufatura aditiva eletroquímica por jato: (a) Cuba de acrílico; (b) Cuba de PLA; (c) Cuba de vidro



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.4 Fonte de Energia Elétrica

Para aplicação do potencial elétrico, foi utilizada a fonte de corrente elétrica contínua microcontrolada da BK PRECISION® modelo XLN10014, disponível no LEPU-UFU. A fonte BK PRECISION® permitiu aplicar potencial elétrico de 1 V a 7 V (faixa utilizada nos ensaios experimentais) e a aquisição dos sinais de corrente elétrica em tempo real via protocolos de comunicação USB.

Para controle direto da corrente elétrica de eletrodeposição, os ensaios experimentais foram conduzidos com auxílio do potencióstato Ivium Vertex (Ivium Technologies, Países Baixos). Esse equipamento possui faixa de operação de ±10 V e ±1 A, com resolução de corrente elétrica na ordem de nanoampères e capacidade de aquisição de dados em até 100 kHz. Sua arquitetura monocanal com configuração de três eletrodos (WE, CE, RE) foi utilizada para implementar a técnica de cronopotenciometria, assegurando controle rigoroso da densidade de corrente elétrica aplicada ao eletrodo de trabalho ao longo do processo de deposição.

O gerenciamento do equipamento e a aquisição dos sinais eletroquímicos foram efetuados pelo software IviumSoft, responsável pela comunicação direta com o potencióstato via conexão USB. O software IviumSoft atua como interface de controle e monitoramento do ensaio, permitindo a configuração de diversos parâmetros experimentais, entre os quais foram utilizados:

- Corrente elétrica aplicada mantida constante durante o experimento, utilizando uma faixa de valores de 1 mA a 1 A.
- Intervalo de tempo durante o qual a corrente elétrica é sustentada, empregando nos ensaios experimentais uma faixa de 60 s a 10800 s.

3.1.5 Sistema de Bombeamento

Nos ensaios experimentais com a implementação do sistema DEJet foi utilizada uma bomba peristáltica desenvolvida no Laboratório de Manufatura Avançada FEMEC MAKER. A bomba peristáltica possui um controlador de velocidade de pulso que permite a configuração da velocidade de rotação do rotor, sendo possível o ajuste da vazão. Com a bomba acoplada ao módulo de eletrodeposição desenvolvido para os ensaios de DEJet, a vazão de eletrólito no bocal pode ser ajustada em uma faixa de 0,4 mL/s a 1,1 mL/s.

Para a condução do fluxo de solução eletrolítica impulsionada pela bomba peristáltica, foi empregada uma mangueira siliconada de aquário com 4 mm de diâmetro interno e 6 mm de diâmetro externo.

3.1.6 Aquecedor

Para manter a solução a uma temperatura constante durante os experimentos com a técnica DEJet, foi usado um aquecedor submerso (heater) com termostato bimetálico do fabricante Hopar Aquarium Heater modelo H-386, com 25 W de potência e faixa nominal de 17 °C a 35 °C, com resolução de 2 °C. O aquecedor foi inserido no reservatório da solução eletrolítica.

3.2 MATERIAIS

Este tópico apresenta a descrição dos materiais utilizados tanto na formulação da solução eletrolítica quanto como substrato condutor.

3.2.1 Soluções Eletrolíticas

Para a preparação das soluções eletrolíticas utilizadas nos ensaios de deposição eletroquímica, foi adotado como fonte de íons cúpricos o sal sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), fornecido pelo laboratório Nox®, com grau de pureza analítica (PA) igual a 98 %. Segundo a especificação do fabricante, o material apresenta níveis máximos de impurezas controladas, tais como: ferro (≤ 0,003 %), cloreto (≤ 0,001 %), insolúveis em água (≤ 0,005 %), níquel (≤ 0,005 %), cálcio (≤ 0,005 %), potássio (≤ 0,010 %) e sódio (≤ 0,020 %), características essenciais para garantir a reprodutibilidade dos experimentos e evitar interferências no crescimento eletroquímico do cobre.

A dissolução dos reagentes foi realizada em água destilada e deionizada, produzida no Laboratório do Núcleo de Pesquisas em Eletroanalítica (NuPe), vinculado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). O controle da qualidade da água é fator crítico para a estabilidade eletroquímica das soluções, prevenindo a presença de íons interferentes que alterem os mecanismos de nucleação ou promovam contaminações nos depósitos metálicos.

Adicionalmente, foram incorporados aditivos específicos à solução eletrolítica, visando modificar propriedades como morfologia do depósito, estrutura de grão e taxa de crescimento. Os aditivos utilizados ao longo dos ensaios experimentais foram os seguintes:

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4): utilizado como agente acidificante para ajustar a condutividade iônica e promover controle do pH, em solução aquosa com concentração de 0,1 mol/L, fornecida pelo fabricante Dinâmica® (PA).
- Sacarina: utilizada como agente refinador de grão e aditivo supressor. Nos ensaios preliminares, empregou-se um adoçante comercial à base de sacarina sódica (Zero-Cal®, Hypermarcas®), que apresenta em sua composição outros aditivos orgânicos como sorbitol, ciclamato de sódio, ácido benzóico e metilparabeno. A concentração do aditivo foi estimada em termos de massa por volume (g/L), considerando a massa total adicionada e as limitações quanto à composição química não especificada pelo fabricante. E nos ensaios finais, empregou-se sacarina sódica hidratada (CHNNa O_3S. $2H_2O$) com pureza analítica do fabricante Nox Solutions®.
- Tioureia (CH_4N_2S): atuando como aditivo nivelador e promotor de brilho, foi utilizada com pureza mínima de 99 % na base seca, fornecida pelo laboratório Dinâmica®.
- Cloreto de amônio (NH_4Cl): empregado como aditivo complexante e agente de tamponamento, fornecido pela Dinâmica® com pureza analítica (PA).
- Cloreto de potássio (KCl): incorporado à solução para ajuste da condutividade eletrolítica, na forma de solução aquosa 0,5 mol/L, também fornecida pela Dinâmica®.

Todas as soluções foram preparadas imediatamente antes dos ensaios, utilizando vidrarias devidamente lavadas. Na primeira parte dos ensaios experimentais, as soluções foram preparadas, em temperatura ambiente, seguindo o procedimento:

- Cálculo da massa de solventes e soluto: utilizando a fórmula da concentração molar e considerando a massa molar do composto de acordo com a tabela periódica, foi calculada a massa em gramas de cada substância adicionada à solução eletrolítica.
- Pesagem do solvente e solutos: as substâncias foram pesadas no laboratório do Centro para Pesquisa e Desenvolvimento de Processos de Soldagem e Manufatura Aditiva (LAPROSOLDA) vinculado ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFU, em temperatura ambiente de 25 °C, com uma balança analítica de precisão

modelo AUY220 do fabricante SHIMADZU® com sensibilidade de 0,1 mg, repetitividade 0,1 mg, linearidade 0,2 mg e tempo de resposta de 3 s.

- Dissolução do soluto: as substâncias sólidas, previamente pesadas, foram adicionadas à água e dissolvidas com a ajuda de um agitador ultrassônico da marca Kondortech®, modelo CD-4820, com potência de 160 W e frequência ultrassônica de 42 kHz.
- Transferência e armazenamento: as soluções foram transferidas para vidros âmbar e devidamente identificadas.

Subsequentemente, as soluções aditivadas com cloreto de amônio e cloreto de potássio utilizadas nos ensaios com DEJet foram preparadas no laboratório do NuPe da UFU pelo responsável técnico Luiz André Juvencio Silva.

3.2.2 Substratos Condutores

Nos ensaios experimentais preliminares, foram utilizados dois tipos de substratos condutores: alumínio comercialmente puro (99,5 % Al) e cobre eletrolítico de alta pureza. Ambos os materiais foram selecionados em função de sua elevada condutividade elétrica e ampla aplicabilidade em processos eletroquímicos, especialmente em testes exploratórios de eletrodeposição. A fim de garantir reprodutibilidade e uniformidade das superfícies, os substratos foram submetidos a um processo de lixamento sequencial manual, utilizando lixas d'água de granulometrias decrescentes – #180, #240 e #400 mesh. Posteriormente, verificou-se que a uniformidade da eletrodeposição está fortemente relacionada à qualidade da superfície do substrato. Assim, adotou-se o uso de lixas de menor granulometria para promover superfícies mais uniformes e com rugosidade reduzida.

Esse procedimento resultou em superfícies com acabamento padronizado, cuja rugosidade média (Ra) foi determinada por perfilometria de contato, resultando em um valor de 0,2458 ± 0,0581 μm, com nível de confiança de 95,45 %, o que é compatível com os requisitos para substratos destinados a testes de adesão e nucleação metálica em eletrodeposição localizada segundo a norma ASTM B281.

Nas etapas subsequentes da pesquisa, adotaram-se como substratos pastilhas de cobre comercial do tipo utilizado como dissipadores térmicos em chipsets e unidades de processamento gráfico (GPU). As pastilhas apresentavam formato retangular com dimensões de 15 mm × 15 mm × 2 mm (largura, altura e espessura, respectivamente), sendo selecionadas por sua boa estabilidade mecânica, condutividade térmica e disponibilidade comercial.

A preparação dessas amostras foi realizada com base nas diretrizes da norma ASTM B281, que estabelece procedimentos padronizados para preparação de superfícies metálicas destinadas à eletrodeposição. O protocolo adotado consistiu nas seguintes etapas:

- Lixamento inicial: os substratos foram lixados manualmente com lixas d'água de granulometrias – #900, #1200 e #2000 mesh – sob fluxo constante de água e em superfície de vidro, visando a remoção de óxidos superficiais e a redução de imperfeições topográficas.
- Limpeza química e ultrassônica: após o lixamento, os substratos foram inicialmente enxaguados em água corrente, depois limpos com álcool isopropílico (≥ 99,8 %), e, em seguida, submetidos a limpeza ultrassônica (40 kHz, 10 min) em banho com a solução de água destilada e detergente neutro (10 %) a fim de remover contaminantes orgânicos, resíduos de polimento e óleos residuais.
- Passivação por tratamento ácido suave: após a etapa de limpeza ultrassônica, realiza-se a passivação do substrato metálico por meio de um tratamento ácido brando, para remover óxidos residuais e promover uma superfície quimicamente estável. Para isso, empregou-se uma solução acidificada composta por ácido acético (vinagre comercial) e cloreto de sódio (NaCl), na proporção de 5 g de NaCl para cada 100 mL de ácido acético diluído. O substrato foi imerso na solução por um período de 3 minutos, com agitação leve e intermitente da solução para garantir contato uniforme com a superfície.
- Secagem e armazenamento: as amostras foram secas utilizando papel absorvente isento de fibras soltas e posteriormente armazenadas em caixas de polipropileno sob atmosfera ambiente, até o momento da eletrodeposição.

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A presente seção detalha a metodologia experimental empregada para investigar o processo de eletrodeposição de cobre via MAE. A seleção das variáveis de processo, a definição de seus níveis e o delineamento experimental foram estabelecidos com base em revisões bibliográficas aprofundadas e nos resultados preliminares obtidos, visando a operabilidade do sistema e obtenção de depósitos de cobre com características morfológicas e microestruturais controladas e otimizadas visando a fabricação de estruturas tridimensionais.

A identificação e análise de variáveis independentes e dependentes que exercem influência significativa sobre a qualidade do depósito foi fundamentada em uma abordagem combinada entre a revisão da literatura e os resultados obtidos em ensaios preliminares exploratórios. Tal estratégia permitiu alinhar a investigação científica às limitações operacionais do aparato experimental disponível, assegurando a viabilidade de controle dos parâmetros selecionados.

3.3.1 Variáveis Independentes

Uma variável independente é o fator que um pesquisador ou cientista muda, manipula ou controla em um experimento para observar o efeito que essa mudança causa em outra variável.

3.3.1.1 Potencial Elétrico/Corrente elétrica

Nos ensaios preliminares, o controle do potencial elétrico de deposição foi realizado por meio de uma fonte de alimentação da BK PRECISION®. Na sequência, nas etapas experimentais, passou-se ao controle da densidade de corrente elétrica, utilizando um potenciostato da Ivium, operado em modo com aplicação de corrente constante.

Para garantir a estabilidade da corrente elétrica aplicada ao eletrodo de trabalho ao longo de todo o processo de deposição, empregou-se a função *ChronoPotentiometry*. Essa função permite a imposição de uma corrente elétrica constante, enquanto o sistema registra, em tempo real, a variação do potencial eletroquímico em função do tempo, medida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

O procedimento para configuração do software nos ensaio experimentais seguiu os seguintes passos: seleção da função *ChronoPotentiometry* na interface do IviumSoft; configuração dos parâmetros (número de ciclos, corrente elétrica, tempo de operação, intervalo de tempo de leitura, faixa de corrente elétrica e faixa de potencial elétrico); transmissão dos comandos ao potenciostato pela interface USB; aplicação automática da corrente elétrica constante ao eletrodo de trabalho pelo potenciostato; medição contínua do potencial eletroquímico pelo potenciostato, em relação ao eletrodo de referência, com envio dos dados ao software em tempo real; exibição gráfica do sinal de potencial em relação ao tempo, com possibilidade de exportação e análise quantitativa dos resultados adquiridos.

3.3.1.2 Distância entre eletrodos

Para os ensaios com a técnica EMC, a distância entre os eletrodos foi configurada por meio da movimentação manual dos eixos da minimáquina-ferramenta por meio de manípulos com resolução de 0,02 mm.

Nos ensaios com a técnica DEJet e com a agulha da seringa utilizada com eletrodo, a configuração da distância entre eletrodos foi feita pelo sistema de controle da minimáquina-ferramenta. Para isso, foi inicialmente utilizado um multímetro Fluke Mod. 115, para identificar o ponto de contato elétrico entre ânodo e cátodo, considerando a posição zero da mesa de coordenadas.

Na etapa final dos ensaios experimentais, considerando que o eletrodo utilizado consistiu em um fio de cobre alojado internamente na seringa do módulo de eletrodeposição, a distância entre o bocal da seringa e o substrato condutor foi ajustada utilizando-se um padrão de referência, constituído por um calibre de aço inoxidável de 0,5 mm.

3.3.1.3 Composição da Solução Eletrolítica

Em todos os ensaios foi utilizada uma solução à base de sulfato para a eletrodeposição de cobre. Nos ensaios experimentais, foi testado o efeito de diferentes concentrações de sulfato de cobre e o efeito de outros aditivos (ácido sulfúrico — H_2SO_4, sacarina e tiouréia — CH_4N_2S) na eletrodeposição.

Na etapa 1 dos ensaios experimentais, foi utilizada uma solução aditivada com cloreto de amônio (NH_4Cl) com concentração equimolar ao sulfato de cobre de 0,3 mol/L e adição de ácido sulfúrico para correção do pH.

Na etapa 2 dos ensaios experimentais, foram analisadas duas composições diferentes de solução eletrolítica: a primeira contendo como aditivo o cloreto de amônio (NH_4Cl) e a segunda contendo como aditivo cloreto de potássio (KCl), ambas com concentração equimolar ao sulfato de cobre de 0,3 mol/L e adição de ácido sulfúrico para correção do pH.

E, na etapa 3 dos ensaios experimentais, foi utilizada uma solução eletrolítica aditivada com sacarina sódica ($C_7H_4NNaO_3S \cdot 2H_2O$) em concentração de 0,0015 mol/L e o sulfato de cobre em maior concentração que nas etapas anteriores com 0,96 mol/L. Também foi utilizado ácido sulfúrico para correção de pH.

3.3.1.4 Material do Substrato

Nos ensaios preliminares, dois materiais foram testados como substrato: cobre e alumínio. Posteriormente, manteve-se o uso somente de cobre como substrato, visto uma maior compatibilidade e facilidade de controle do depósito de cobre, depositando-o sobre cobre.

3.3.1.5 Velocidade de Avanço do Bocal

A velocidade de avanço do bocal foi selecionada a partir do sistema de controle da minimáquina-ferramenta que opera por linguagem CNC, empregando-se uma faixa de valores de 0,5 mm/min a 1,5 mm/min.

3.3.1.6 Velocidade/Vazão do Jato de Solução Eletrolítica

A vazão da solução eletrolítica nos ensaios experimentais foi controlada por meio de um controlador de velocidade por pulsos aplicado ao motor de passo da bomba peristáltica. Para calibração, previamente à realização dos ensaios, foi determinada a vazão correspondente a cada velocidade configurada, por meio da medição do tempo necessário para o preenchimento de um béquer de 100 mL.

3.3.2 Variáveis Dependentes

As variáveis dependentes deste estudo correspondem às propriedades físico-químicas e microestruturais do cobre eletrodepositado, as quais foram analisadas em função das variações impostas nas variáveis independentes. A seleção dessas variáveis considerou sua relevância para aplicações em engenharia mecânica, bem como a viabilidade de caracterização por técnicas consolidadas na literatura.

As principais variáveis dependentes avaliadas foram:

- Taxa de deposição: determinada a partir da relação entre a massa depositada e o tempo de deposição, sendo um parâmetro fundamental para o controle da eficiência do processo eletroquímico. A massa do depósito foi determinada a partir do volume do depósito, obtido por meio da análise de imagens de interferometria óptica no software MountainsMap®. Esse volume foi então convertido em massa, considerando a massa específica do cobre de 8,96 g/cm³.

- Eficiência da corrente: constitui um parâmetro fundamental na avaliação de processos eletroquímicos, representando a fração da corrente elétrica aplicada que efetivamente contribui para a reação de deposição desejada. A eficiência da corrente foi calculada pela razão entre a massa real depositada e a massa teoricamente depositada calculada pela Lei de Faraday (Equação (1)).
- Altura e largura da linha ou camada de cobre depositado: parâmetros geométricos associados à uniformidade e conformidade da deposição, que impactam diretamente o desempenho funcional do processo de manufatura aditiva, obtido por meio da análise de imagens de interferometria óptica no software MountainsMap®.
- Morfologia superficial: a análise da morfologia superficial do depósito de cobre foi realizada com enfoque tanto qualitativo quanto quantitativo, uma vez que essa característica indica a uniformidade do depósito necessária para deposição de camadas, possibilitando a manufatura aditiva. A avaliação qualitativa foi feita pela observação de imagens de MEV do depósito. A avaliação quantitativa foi baseada na análise dos parâmetros de rugosidade (Ra, Rq, Rz e Rt) e de ondulação (Wa, Wq), obtido por meio da análise de imagens de interferometria óptica no software MountainsMap®.
- Microestrutura: investigada em termos de tamanho de grão, determinado a partir da análise de imagens de MEV utilizando o software MountainsMap®.
- Microdureza: medida visando avaliar a resistência do material à deformação plástica localizada. Este parâmetro está diretamente relacionado à resistência mecânica e ao desempenho tribológico do cobre eletrodepositado.

3.3.2.1 Caracterização

Para a obtenção e análise dessas variáveis, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

3.3.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Empregada para observação da morfologia e análise microestrutural da superfície dos depósitos.

As amostras obtidas nos ensaios preliminares foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento de modelo HITACHI TM 3000 fabricado pela empresa Hitachi High-Technologies Corporation® que se encontra localizado no LEPU da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU. As configurações utilizadas para obtenção das imagens foram modo de “Análise”, o modo de observação em “Padrão” e o modo da imagem em “Topo”.

Na última etapa de ensaios experimentais, visando a obtenção de imagens melhores, foi utilizado o equipamento de MEV EVO MA 10 do fabricante Carl Zeiss, disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMEV), vinculado ao departamento de Engenharia Química da UFU. As configurações utilizadas foram distância de trabalho de 10,0 mm (em média), tensão de aceleração de elétrons de 5 kV e modo de imagem em sombra (*shadow*).

3.3.2.1.2 Interferometria óptica por varredura a LASER

A interferometria óptica por varredura a LASER foi utilizada para aquisição dos perfis topográficos tridimensionais das amostras.

Para análise da morfologia da superfície, foi empregado o interferômetro óptico a LASER marca UBM Microfocus Expert IV, disponível no Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM) da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU. A densidade de medição empregada foi de 1000 × 1000 pontos nas direções X e Y, com resolução lateral de 0,1 μm e resolução vertical (altitude) de 60 nm.

3.3.2.1.3 Mountains Map

O software MountainsMap (versão 11.0, Digital Surf, Besançon, França) foi empregado para a análise avançada da superfície depositada, incluindo a determinação do tamanho de grão a partir de imagens de MEV. O software permitiu aplicar filtragens (S- e L-filters segundo ISO 16610), remover formas, caracterizar funcionalmente a superfície por meio de volumes de material e vazio e extrair parâmetros da superfície como rugosidade e ondulação.

Os dados das superfícies coletados por interferometria óptica foram analisados utilizando o software MountainsMap®, possibilitando a avaliação detalhada da morfologia e extração de parâmetros quantitativos. As informações obtidas por meio da interferometria

óptica incluíram: altura da camada depositada, largura e volume do depósito, perfis bidimensionais (2D) e superfícies tridimensionais (3D), além dos parâmetros de rugosidade e ondulação superficial. A análise da rugosidade foi realizada conforme a norma ISO 4287:2002, empregando cut-off de 0,8 mm e filtro gaussiano de 0,8 mm, e filtro de forma e ondulação, assegurando a padronização dos dados e a comparabilidade entre as amostras. A análise da ondulação foi realizada empregando filtro para obtenção do perfil ondulatório predominante. Tanto a rugosidade quanto a ondulação foram medidas retiradas do perfil da linha central do depósito.

O software também foi empregado para a determinação do tamanho de grão a partir das imagens de MEV. Para essa finalidade, utilizou-se a ferramenta *Particle Analysis*, seguida da aplicação do método de segmentação por bacias, em conformidade com a norma ISO 25178-2. Como parâmetro de avaliação do tamanho de grão, adotou-se o raio equivalente.

3.3.2.1.4 Durômetro

A microdureza dos depósitos de cobre obtidos por manufatura aditiva eletroquímica foi determinada utilizando um microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2T (Shimadzu Corporation, Japão). O ensaio foi conduzido conforme os critérios estabelecidos pela norma ASTM E384-17, a qual recomenda o uso do método Vickers para medições de microdureza em materiais metálicos, especialmente em camadas finas e depósitos eletroquímicos, devido à precisão na definição da impressão e à baixa carga aplicada. As medidas foram realizadas sob carga de 980,7 mN (equivalente a 100 gf), correspondente à designação HV 0,1, aplicada durante 15 segundos, de modo a assegurar a estabilidade do indentador e a reprodutibilidade das impressões. Essa configuração experimental foi selecionada para garantir a confiabilidade dos valores obtidos, minimizando efeitos de relaxamento e assegurando a conformidade com os parâmetros normativos recomendados para caracterização microestrutural e mecânica de depósitos metálicos.

3.3.3 Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma etapa essencial para a compreensão e controle sistemático das variáveis envolvidas no processo de eletrodeposição. O planejamento experimental desta pesquisa foi fundamentado em revisão bibliográfica especializada e em ensaios preliminares, sendo orientado para garantir reprodutibilidade e representatividade dos

resultados, visando estabelecer relações de causa-efeito entre variáveis de processo e propriedades do material, contribuindo diretamente para o avanço do estado da arte na fabricação de estruturas metálicas funcionais em microescala.

3.3.3.1 Ensaios Preliminares (Sistema EMC)

Como ponto de partida, foram conduzidos ensaios empregando o sistema EMC, mantendo o módulo de eletrodeposição estacionário para investigar a influência das variáveis independentes na uniformidade da deposição de cobre na área delimitada pelo menisco. Além disso, os ensaios preliminares permitiram avaliar as dificuldades relacionadas à estabilidade do menisco e à eficácia do equipamento desenvolvido, testando diferentes mecanismos de formação da ponte líquida e métodos de operação.

Duas configurações para a formação da ponte líquida entre o módulo de eletrodeposição e o substrato condutor foram testadas: a primeira consistiu em utilizar o bocal da seringa para depositar o material diretamente sobre o substrato; na segunda configuração, um retentor de borracha com um furo central de 1 mm foi adaptado ao bocal da seringa.

Com a primeira configuração, foram realizados experimentos variando a concentração do eletrólito (1,0 mol/L e 1,5 mol/L), potencial elétrico (0,8 V, 1,0 V, 2,0 V e 4,0 V) e o material do substrato (cobre e alumínio) com tempo de deposição fixo em 300 s.

Para a segunda configuração, foram realizados primeiramente experimentos variando a concentração do eletrólito (1,0 mol/L, 1,5 mol/L e solução saturada) e o potencial elétrico (2,0 V, 4,0 V e 7,0 V), com tempo de deposição fixo em 200 s. Sequencialmente, experimentos com diferentes aditivos foram realizados (ácido sulfúrico — H_2SO_4, sacarina e tiouréia — CH_4N_2S) em diversas concentrações, mantendo a concentração de sulfato de cobre (II) pentaidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) em 1,0 mol/L e variando o potencial elétrico (2,0 V e 4,0 V), com tempo de deposição fixo em 200 s.

A matriz de planejamento experimental com os parâmetros de entrada adotados e composição da solução eletrolítica dos ensaios com a técnica EMC é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Matriz de planejamento experimental dos ensaios preliminares de manufatura aditiva eletroquímica por menisco confinado

Ensaio	Configuração	Composição da Solução Eletrolítica	Potencial Elétrico	Tempo de Deposição
A1	EMC	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,800 V	300 s
A2	EMC	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1,000 V	300 s

A3	EMC	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	2,000 V	300 s
A4	EMC	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4,000 V	300 s
A5	EMC	1,5 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,800 V	300 s
A6	EMC	1,5 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1,000 V	300 s
A7	EMC	1,5 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	2,000 V	300 s
A8	EMC	1,5 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4,000 V	300 s
B1	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	2,000 V	200 s
B2	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4,000 V	200 s
B3	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7,000 V	200 s
B4	EMC – Bocal de borracha	1,5 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	2,000 V	200 s
B5	EMC – Bocal de borracha	1,5 mol/L de $CuSO_4.5H_2O$	4,000 V	200 s
B6	EMC – Bocal de borracha	1,5 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7,000 V	200 s
B7	EMC – Bocal de borracha	Saturado em $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	2,000 V	200 s
B8	EMC – Bocal de borracha	Saturado em $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4,000 V	200 s
B9	EMC – Bocal de borracha	Saturado em $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7,000 V	200 s
C1	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,03 mol/L de H_2SO_4	2,000 V	200 s
C2	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,03 mol/L de H_2SO_4	4,000 V	200 s
C3	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,02 mol/L de H_2SO_4	2,000 V	200 s
C4	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,02 mol/L de H_2SO_4	4,000 V	200 s
C5	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,03 mol/L de H_2SO_4; 0,002 g/mL de sacarina	2,000 V	200 s
C6	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,03 mol/L de H_2SO_4; 0,005 g/mL de sacarina	2,000 V	200 s
C7	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,02 mol/L de H_2SO_4; 0,003 g/mL de sacarina	2,000 V	200 s
C8	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,02 mol/L de H_2SO_4; 0,006 g/mL de sacarina	2,000 V	200 s
C9	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,0005 mol/L de CH_4N_2S	2,000 V	200 s
C10	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4.5H_2O$; 0,0005 mol/L de CH_4N_2S	4,000 V	200 s

C11	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,0005 mol/L de CH_4N_2S	2,000 V	200 s
C12	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,001 mol/L de CH_4N_2S	4,000 V	200 s
C13	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,03 mol/L de H_2SO_4; 0,0005 mol/L de CH_4N_2S	2,000 V	200 s
C14	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,03 mol/L de H_2SO_4; 0,0005 mol/L de CH_4N_2S	4,000 V	200 s
C15	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,03 mol/L de H_2SO_4; 0,001 mol/L de CH_4N_2S	2,000 V	200 s
C16	EMC – Bocal de borracha	1,0 mol/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,03 mol/L de H_2SO_4; 0,001 mol/L de CH_4N_2S	4,000 V	200 s

Fonte: Elaborado pelo autor.

As deposições realizadas nessa etapa foram avaliadas quantitativamente pela medição da massa das deposições e qualitativamente por imagem de MEV, que permitiu a avaliação da homogeneidade do depósito.

3.3.3.2 Domínio Experimental (Sistema DEJet)

A investigação experimental foi sistematicamente delineada para estabelecer a correlação entre os parâmetros de entrada do processo DEJet e as propriedades dos depósitos de cobre. Para tal, foram definidas as variáveis independentes e dependentes, suas respectivas faixas de variação e níveis, e um desenho experimental estruturado.

3.3.3.2.1 Delimitação do Domínio Experimental – Etapa 1

Com o sistema DEJet desenvolvido, tornou-se necessário realizar ensaios experimentais para verificar seu desempenho e avaliar a qualidade dos depósitos de cobre obtidos. Para isso, a primeira etapa de ensaios experimentais foi realizada, produzindo-se deposições em linhas de 3 mm de comprimento, avaliando-se quatro variáveis independentes: velocidade de avanço do bocal (v), corrente elétrica (J), distância entre eletrodos (d) e vazão da solução eletrolítica (Q).

As variáveis independentes foram avaliadas em três níveis e o planejamento experimental adotado seguiu um delineamento fatorial fracionário, no qual somente uma variável era modificada por vez, mantendo-se as demais em valores de referência obtidos em

ensaios preparatórios. Esta abordagem teve como objetivo isolar os efeitos individuais de cada parâmetro sobre as variáveis de resposta, assegurando clareza na identificação de tendências e interações primárias. Cada condição experimental foi executada em duplicata para verificar a confiabilidade dos resultados, totalizando 24 ensaios.

Os níveis experimentais de cada variável foram definidos com base em critérios técnico-operacionais do sistema DEJet e em referências bibliográficas consolidadas:

- Corrente Elétrica (J): o nível central adotado foi de 6 mA, resultando em uma densidade de corrente (corrente elétrica/área de deposição) de 3,58 A/cm² – compatível com a literatura (Chen *et al.*, 2022a) para obtenção de estruturas de cobre de alta qualidade e boa adesão – considerando a área do jato associada ao bocal de 0,462 mm de diâmetro. Os níveis adicionais foram definidos em 3 mA e 9 mA, que corresponderam às densidades de 1,79 A/cm^2 e 5,37 A/cm², respectivamente.
- Velocidade de avanço do bocal (v): o valor inferior foi fixado em 0,1 mm/min, respeitando o limite técnico mínimo imposto pelo sistema de acionamento por motores de passo da mesa XY. Contudo, visando um tempo de experimento razoável e a otimização da produtividade, o nível central foi ajustado para 1 mm/min, com valores adicionais de 0,5 mm/min e 1,5 mm/min definidos com base em resultados preliminares.
- Distância entre eletrodos (d): o nível central foi estabelecido em 500 µm, conforme observado na literatura especializada (Jansson; Thornell; Johansson, 2000). Níveis adicionais de 200 µm e 800 µm foram utilizados.
- Vazão da Solução (Q): a vazão foi controlada por meio da rotação do motor da bomba peristáltica, com valores de 40 rpm, 60 rpm e 80 rpm, correspondentes às vazões de 0,49 mL/s, 0,70 mL/s e 0,87 mL/s, respectivamente. O nível inferior de 0,49 mL/s corresponde ao fluxo estável mínimo da bomba, garantindo a continuidade do fornecimento de eletrólito sem interrupções.

Na Tabela 3.2 é apresentada a matriz experimental com os níveis adotados para cada parâmetro, discriminados por série de testes.

Tabela 3.2 – Matriz de planejamento experimental da primeira etapa de ensaios experimentais de manufatura aditiva eletroquímica por jato

Amostra	Vazão [Q] (mL/s)	Distância entre eletrodos [d] (µm)	Corrente Elétrica [J] (mA)	Velocidade de avanço do bocal [v] (mm/min)
v1	0,75	400	4	0,5
v2	0,75	400	4	0,5
v3	0,75	400	4	1,0
v4	0,75	400	4	1,0
v5	0,75	400	4	1,5
v6	0,75	400	4	1,5
J1	0,75	400	3	0,5
J2	0,75	400	3	0,5
J3	0,75	400	6	0,5
J4	0,75	400	6	0,5
J5	0,75	400	9	0,5
J6	0,75	400	9	0,5
d1	0,75	200	4	0,5
d2	0,75	200	4	0,5
d3	0,75	500	4	0,5
d4	0,75	500	4	0,5
d5	0,75	800	4	0,5
d6	0,75	800	4	0,5
Q1	0,49	400	4	0,5
Q2	0,49	400	4	0,5
Q3	0,70	400	4	0,5
Q4	0,70	400	4	0,5
Q5	0,87	400	4	0,5
Q6	0,87	400	4	0,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

A composição do eletrólito e outros parâmetros de processo foram mantidos fixos para isolar o efeito das variáveis independentes. A composição proposta é:

- Temperatura do Eletrólito: ambiente
- Solução Eletrolítica: Solução equimolar em água destilada, com 0,3 mol/L de sulfato de cobre (II) pentaidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e cloreto de amônio (CH_4Cl).
- Material do Substrato: Cobre com superfície lixada
- Material do Ânodo: Aço inoxidável AISI 316L
- Diâmetro do Bocal: ~ 0,5 mm

Os dados experimentais foram analisados estatisticamente utilizando métodos descritivos e correlacionais, incluindo o cálculo de valores médios, desvio padrão e o coeficiente de variação (cv). As relações entre os parâmetros do processo e as respostas medidas foram examinadas por meio de análise de correlação utilizando o coeficiente de correlação linear (r), Equação 17, complementadas por representações gráficas. Todas as análises estatísticas foram realizadas no Microsoft Excel.

3.3.3.2.2 Delimitação do Domínio Experimental – Etapa 2 (Análise de Rugosidade)

A segunda etapa de ensaios experimentais foi proposta com o objetivo de aprimorar a interpretação dos efeitos dos parâmetros de entrada sobre as variáveis de saída. Para isso, também foram implementadas modificações no sistema de deposição, visando à redução da variabilidade dos resultados. Os ensaios nesta etapa foram conduzidos buscando-se estabelecer com maior acurácia a correlação entre parâmetros de entrada e saída a fim de identificar as condições de operação capazes de produzir depósitos com morfologia de superfície mais uniforme. Para isso, procedeu-se à avaliação quantitativa da morfologia do depósito, ampliando-se simultaneamente a análise estatística dos parâmetros de entrada por meio da delimitação mais precisa do domínio experimental, o que incluiu a consideração de um número maior de níveis e a redução dos intervalos entre eles, de modo a aumentar a resolução na identificação dos efeitos do processo. E a concentração da análise permaneceu em dois parâmetros de entrada — corrente elétrica e velocidade de avanço do bocal — previamente identificados na primeira etapa como os fatores de maior influência sobre a morfologia do depósito.

Para análise de parâmetros quantitativos da morfologia da superfície, como rugosidade, foram realizados ensaios com deposição de linhas de 6 mm de comprimento. A extensão da linha do depósito foi determinada segundo a norma ISO 4288, que define que o comprimento de avaliação da rugosidade (Lt) deve ser igual a 5 vezes o comprimento de filtro (λc) para superfícies com valores de Ra entre 2 μm e 10 μm. Considerando $\lambda c = 0{,}8$ mm e $n = 5$, obteve-se $Lt = 4$ mm. Assim, ao remover 1 mm das extremidades do depósito, restou uma região útil de 4 mm para avaliação conforme os critérios normativos.

Neste estágio, o planejamento experimental visou avaliar os efeitos combinados e quadráticos de dois fatores principais: corrente elétrica (J) e velocidade de avanço do bocal (v). Também foi empregado um delineamento fatorial fracionário, no qual somente uma variável era modificada por vez, mantendo-se as demais no nível central, no entanto, o planejamento fatorial fracionário foi realizado em cinco níveis (nível central + dois níveis intermediários + dois extremos) para cada variável independente. Com o intuito de garantir a robustez estatística na análise da correlação entre as variáveis independentes e dependentes, foram conduzidas três repetições de cada ensaio, totalizando 30 ensaios.

Os níveis experimentais de cada variável foram definidos com base na etapa anterior, expandindo os valores de avaliação e diminuindo a razão entre os níveis para aprofundar a análise do comportamento dessas variáveis:

- Corrente Elétrica (J): Os níveis foram definidos como 2 mA, 3 mA, 4 mA, 5 mA e 6 mA. Considerando o diâmetro do bocal de 0,462 mm, as densidades de corrente correspondentes foram de 1,19 A/cm², 1,79 A/cm², 2,39 A/cm², 2,99 A/cm² e 3,58 A/cm², respectivamente.
- Velocidade de avanço do bocal (v): Os níveis testados foram de 0,6 mm/min, 0,8 mm/min, 1,0 mm/min, 1,2 mm/min e 1,4 mm/min, com incremento de 0,2 mm/min a partir do nível central de 1 mm/min.

Os níveis adotados no planejamento fatorial fracionário são mostrados na Tabela 3.3**.**

Tabela 3.3 – Níveis das variáveis independentes avaliadas na segunda etapa de ensaios experimentais de manufatura aditiva eletroquímica com a técnica de deposição eletroquímica por jato

	Nível - α	Nível -1	Nível 0	Nível +1	Nível +α
Corrente Elétrica [mA]	2	3	4	5	6
Velocidade de avanço do bocal [mm/min]	0,6	0,8	1	1,2	1,4

Nesse experimento, foram testadas duas composições da solução eletrolítica, mantendo-se fixos os outros parâmetros. A composição proposta é:

- Solução Eletrolítica: (1) Solução equimolar em água destilada, com 0,3 mol/L de sulfato de cobre (II) pentaidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e cloreto de amônio (NH_4Cl); (2) Solução equimolar em água destilada, com 0,3 mol/L de sulfato de cobre (II) pentaidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e cloreto de potássio (KCl).
- Distância entre eletrodos: 500 µm
- Vazão de Eletrólito: 0,75 mL/s
- Temperatura do Eletrólito: 35 °C
- pH do Eletrólito: 3 (ajustado com H_2SO_4)
- Material do Substrato: Cobre lixado
- Material do Ânodo: Aço inoxidável AISI 316L
- Diâmetro do Bocal: ~ 0,5 mm

3.3.3.2.3 Delimitação do Domínio Experimental – Etapa 3

A terceira etapa de ensaios experimentais foi proposta com o intuito de avaliar combinações mais adequadas dos parâmetros de entrada — corrente elétrica e velocidade de

avanço do bocal — a fim de identificar as condições de operação capazes de produzir depósitos com morfologia de superfície mais uniforme.

Para isso, foi proposta a continuidade dos níveis das variáveis independentes ensaiados na etapa anterior, aliada à aplicação de um planejamento fatorial completo, ou seja, a adoção de todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores. Essa abordagem visou permitir a investigação sistemática das interações entre as variáveis independentes, velocidade de avanço do bocal e corrente elétrica. A adoção do planejamento fatorial completo justifica-se pela sua capacidade de fornecer uma descrição robusta e estatisticamente significativa das superfícies de resposta, além de permitir uma modelagem mais precisa do comportamento do sistema frente à variação simultânea das variáveis, buscando um ajuste compatível entre o movimento de varredura e o ritmo de deposição.

Para reduzir a dispersão dos dados e aumentar a confiabilidade na análise dos resultados, propôs-se elevar a repetibilidade dos ensaios para cinco repetições, totalizando 125 ensaios.

Para a realização desses ensaios, foram necessárias adaptações no sistema de eletrodeposição. O módulo de eletrodeposição foi modificado, incorporando-se um eletrodo de cobre (fio de cobre com 8 mm de diâmetro) posicionado internamente à seringa empregada como célula do referido módulo de eletrodeposição. A composição do eletrólito também foi modificada com relação aos ensaios anteriores, este e outros parâmetros de processo foram mantidos fixos:

- Distância entre eletrodos: 500 µm
- Vazão de Eletrólito: 2,50 mL/s
- Temperatura do Eletrólito: 35 °C
- Solução eletrolítica: 0,96 mol/L de sulfato de cobre (II) pentaidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 0,76 mol/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 0,0016 mol/L de HCl (ácido clorídrico) e 0,0015 mol/L de sacarina sódica ($C_7H_4NNaO_3S \cdot 2H_2O$)
- pH do Eletrólito: 3
- Material do Substrato: Cobre com superfície lixada
- Material do Ânodo: fio de cobre (Ø 0,8 mm)
- Diâmetro do Bocal: ~ 0,5 mm

Um resumo do planejamento experimental, apresentando os parâmetros de entrada (constantes e variáveis) e os parâmetros de saída analisados, é mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Síntese do planejamento experimental com parâmetros de entrada e saída analisados

Etapa Experimental (Técnica)	**Parâmetros de Entrada (Variáveis)**	**Parâmetros de Entrada (Constantes)**	**Parâmetros de Saída Analisados**
Ensaios Preliminares (EMC)	Potencial Elétrico: 0,8V a 7,0V Composição da Solução: concentração de $CuSO_4$ (1,0M, 1,5M, saturada), aditivos (H_2SO_4, Sacarina, Tiouréia) Material do Substrato: cobre, alumínio	Tempo de Deposição: 200s ou 300s Configuração do Bocal: Seringa direta ou com retentor de borracha Eletrodo (ânodo): fio de cobre	Massa do Depósito Corrente de Deposição Morfologia do Depósito (Análise qualitativa por MEV)
Etapa 1 (DEJet)	Corrente Elétrica (J): 3 mA, 6 mA, 9 mA Velocidade de Avanço (v): 0,5 mm/min, 1,0 mm/min, 1,5 mm/min Distância Inter-Eletrodo (d): 200 µm, 500 µm, 800 µm Vazão do Eletrólito (Q): 0,49 mL/s, 0,70 mL/s, 0,87 mL/s	Solução: 0,3 mol/L $CuSO_4$ + 0,3 mol/L NH_4Cl Substrato: Cobre Ânodo: Aço Inox Diâmetro do Bocal: ~0,5 mm Temperatura: Ambiente	Taxa de Deposição Altura e Largura da Linha (Interferometria) Morfologia do Depósito (Análise qualitativa por MEV)
Etapa 2 (DEJet)	Corrente Elétrica (J): 2 mA, 3 mA, 4 mA, 5 mA, 6 mA Velocidade de Avanço (v): 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 mm/min Composição da Solução: (1) com NH_4Cl, (2) com KCl	Solução: 0,3M $CuSO_4$ + aditivo Substrato: Cobre Diâmetro do Bocal: ~0,462 mm Outros: d e Q em níveis centrais da Etapa 1 Temperatura: 35 °C	Taxa de Deposição Eficiência da Corrente Morfologia Quantitativa: Rugosidade (Ra, Rq, Rz, Rt) e Ondulação (Wa, Wq)
Etapa 3 (DEJet)	Corrente Elétrica (J): 2 mA, 3 mA, 4 mA, 5 mA, 6 mA Velocidade de Avanço (v): 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 mm/min (Análise combinada dos efeitos)	Solução: 0,96 mol/L $CuSO_4$ + 0,0015 mol/L sacarina Distância entre eletrodos: 500 µm Vazão de Eletrólito: 2,50 mL/s Substrato: Cobre Temperatura: 35 °C	Taxa de Deposição Altura da Camada Rugosidade e Ondulação Microestrutura: Tamanho de grão (MEV) Microdureza Vickers

Fonte: Elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

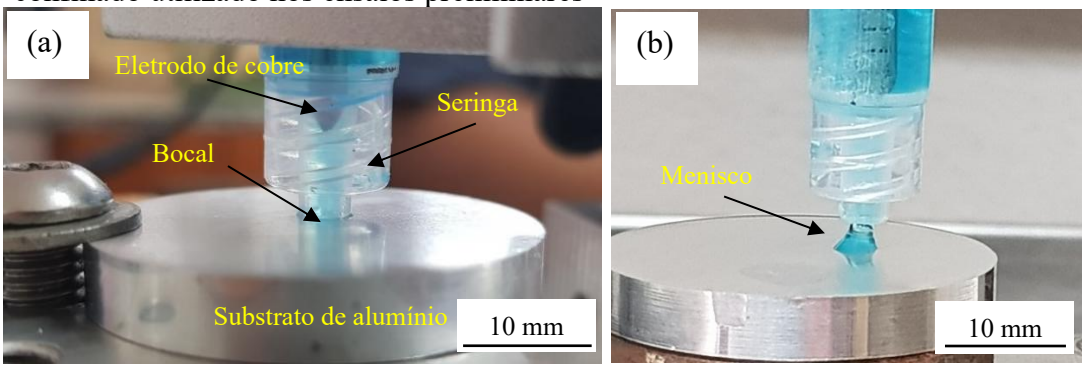
Este capítulo apresenta e discute os resultados provenientes dos procedimentos experimentais, os quais envolveram a deposição de cobre por MAE, assim como a análise das características dos depósitos obtidos. Adicionalmente, o capítulo trata do aprimoramento progressivo do equipamento e do processo de MAE, destacando a superação de limitações técnicas e a mitigação de erros associados.

4.1 ENSAIOS PRELIMINARES

Os ensaios preliminares foram conduzidos utilizando a técnica de menisco confinado, selecionada inicialmente devido à sua relativa simplicidade de implementação experimental. O objetivo principal dos ensaios preliminares foi avaliar a uniformidade da deposição de cobre, buscando compreender a influência de variáveis de entrada (variáveis independentes) como potencial elétrico, material do substrato, concentração da solução eletrolítica e presença de aditivos sobre a morfologia e a integridade dos depósitos. Adicionalmente, estes ensaios possibilitaram a análise da operacionalidade do equipamento, incluindo a estabilidade da ponte líquida e a eficiência dos diferentes métodos de operação.

Inicialmente, empregou-se um sistema de módulo de eletrodeposição com a ponta da seringa (bocal) em contato direto com o substrato, conforme ilustrado na Figura 4.1(a).

Figura 4.1 – Configuração experimental do bocal do módulo de eletrodeposição com bocal faceando o substrato para manufatura aditiva eletroquímica por menisco confinado utilizado nos ensaios preliminares



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta configuração, embora conceitualmente simples, revelou-se problemática na prática, os ensaios com essa configuração apresentaram dificuldades significativas durante a

operação. A adesão total do bocal ao substrato propiciou a presença de bolhas de ar no menisco que se formaram durante o enchimento da seringa com a solução eletrolítica, comprometendo a uniformidade da deposição e criando áreas não depositadas. Além disso, verificou-se o descolamento da camada depositada (em substratos de alumínio e de cobre) durante a remoção do bocal. Esse fenômeno foi atribuído à deposição de cobre muito próxima à parede interna do bocal, ocasionando uma ancoragem mecânica indesejada. Assim, no momento em que o bocal foi retirado, ocorreu o arraste da deposição junto à superfície do substrato, resultando no destacamento parcial da camada de cobre. Na Figura 4.2 é mostrada uma camada de deposição de cobre arrancada do substrato de alumínio devido à ancoragem mecânica do bocal do módulo de eletrodeposição.

A tentativa de mitigar esses problemas posicionando o bocal a aproximadamente 0,5 mm do substrato para formação do menisco, como mostrado na Figura 4.1(b), resultou em alguns casos no vazamento da solução eletrolítica devido à instabilidade do menisco, dificultando a operacionalidade. Apesar dessas dificuldades, foram realizadas deposições iniciais para uma avaliação das características do depósito de cobre.

Figura 4.2 – Filme de cobre arrancado da superfície do substrato devido à ancoragem mecânica do bocal do módulo de eletrodeposição



Fonte: Elaborado pelo autor.

As variáveis dependentes avaliadas neste primeiro ciclo dos ensaios preliminares foram a corrente elétrica, a variação mássica do substrato e do eletrodo de cobre e a morfologia superficial do depósito avaliada por MEV. Os resultados coletados das deposições realizadas sobre o substrato de alumínio e cobre são apresentados na Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de alumínio e configuração bocal faceando o substrato

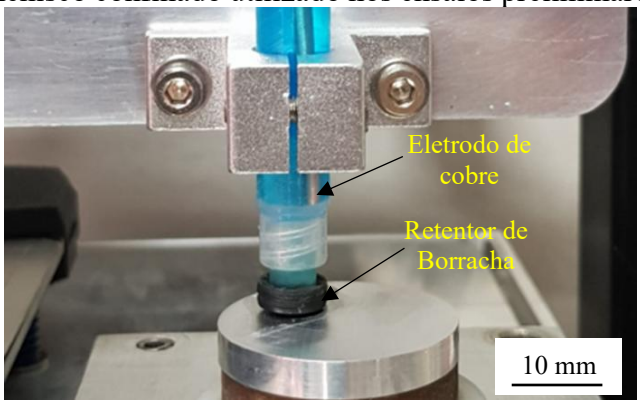
Ensaio	Concentração de $CuSO_4.5H_2O$	Potencial Elétrico	Corrente Elétrica	Variação Mássica do Substrato	Variação Mássica do Eletrodo
A1	1,0 mol/L	0,998 V	0,001 A	0,0003 g	-0,0002 g
A2	1,0 mol/L	0,998 V	0,001 A	0,0001 g	-0,0003 g
A3	1,0 mol/L	1,998 V	0,003 A	0,0004 g	-0,0002 g
A4	1,0 mol/L	3,998 V	0,007 A	0,0007 g	-0,0006 g
A5	1,5 mol/L	0,998 V	0,001 A	0,0004 g	-0,0002 g
A6	1,5 mol/L	0,998 V	0,001 A	0,0003 g	0,0000 g
A7	1,5 mol/L	1,998 V	0,003 A	0,0004 g	- 0,0003 g
A8	1,5 mol/L	3,998 V	0,007 A	0,0008 g	-0,0005 g

Tabela 4.2 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de cobre e configuração bocal faceando o substrato

Ensaio	Concentração de $CuSO_4.5H_2O$	Potencial Elétrico	Corrente Elétrica	Variação Mássica do Substrato	Variação Mássica do Eletrodo
A1	1,0 mol/L	0,998 V	0,001 A	0,0003 g	-0,0008 g
A2	1,0 mol/L	0,998 V	0,001 A	0,0003 g	0,0000 g
A3	1,0 mol/L	1,998 V	0,003 A	0,0004 g	-0,0003 g
A4	1,0 mol/L	3,998 V	0,006 A	0,0005 g	-0,0008 g
A5	1,5 mol/L	0,998 V	0,001 A	0,0004 g	-0,0004 g
A6	1,5 mol/L	0,998 V	0,001 A	0,0004 g	-0,0005 g
A7	1,5 mol/L	1,998 V	0,003 A	0,0007 g	0,0000 g
A8	1,5 mol/L	3,998 V	0,008 A	0,0016 g	-0,0014 g

Consecutivamente, no segundo ciclo de experimentos dos ensaios preliminares, foi proposta a utilização de um retentor de borracha no bocal do módulo de eletrodeposição, conforme é mostrado na Figura 4.3, a fim de estabelecer um menisco estável no bocal e sem vazamento.

Figura 4.3 – Configuração experimental do bocal do módulo de eletrodeposição com bocal com retentor de borracha para manufatura aditiva eletroquímica por menisco confinado utilizado nos ensaios preliminares



Fonte: Elaborado pelo autor.

As variáveis dependentes avaliadas no segundo ciclo dos ensaios preliminares, utilizando-se a configuração do módulo de eletrodeposição equipada com o retentor de borracha no bocal, foram a corrente elétrica de saída e a morfologia superficial do depósito, esta última caracterizada por MEV. Os resultados dos ensaios experimentais realizados com a solução eletrolítica sem aditivos encontram-se organizados na Tabela 4.3 e Tabela 4.4, realizadas sobre o substrato de alumínio e cobre, respectivamente. Os resultados dos ensaios experimentais realizados com a solução eletrolítica aditivada com ácido sulfúrico encontram-se organizados na Tabela 4.5 e Tabela 4.6, realizadas sobre o substrato de alumínio e cobre, respectivamente. E os resultados dos ensaios experimentais realizados com a solução eletrolítica aditivada também com sacarina sódica e tiouréia são apresentados na Tabela 4.7 e Tabela 4.8, respectivamente.

Tabela 4.3 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de alumínio e configuração com o bocal com retentor de borracha

Ensaio	Concentração de $CuSO_4.5H_2O$	Potencial Elétrico	Tempo de Deposição	Corrente Elétrica
B1	1,0 mol/L	1,998 V	200 s	0,001 A
B2	1,0 mol/L	3,998 V	200 s	0,003 A
B3	1,0 mol/L	6,998 V	200 s	0,009 A
B4	1,5 mol/L	1,998 V	200 s	0,002 A
B5	1,5 mol/L	3,998 V	200 s	0,004 A
B6	1,5 mol/L	6,998 V	200 s	0,011 A
B7	saturado	1,998 V	200 s	0,002 A
B8	saturado	3,998 V	200 s	0,004 A
B9	saturado	6,998 V	200 s	0,012 A

Tabela 4.4 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de cobre e configuração com o bocal com retentor de borracha

Ensaio	Concentração de $CuSO_4.5H_2O$	Potencial Elétrico	Tempo de Deposição	Corrente Elétrica
B1	1,0 mol/L	1,998 V	200 s	0,001 A
B2	1,0 mol/L	3,998 V	200 s	0,003 A
B3	1,0 mol/L	6,998 V	200 s	0,008 A
B4	1,5 mol/L	1,998 V	200 s	0,002 A
B5	1,5 mol/L	3,998 V	200 s	0,004 A
B6	1,5 mol/L	6,998 V	200 s	0,009 A
B7	saturado	1,998 V	200 s	0,002 A
B8	saturado	3,998 V	200 s	0,006 A
B9	saturado	6,998 V	200 s	0,012 A

Tabela 4.5 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de alumínio e configuração com o bocal com retentor de borracha e solução eletrolítica aditivada com ácido sulfúrico

Ensaio	Concentração de $CuSO_4.5H_2O$	Concentração de $H_2SO_4.5H_2O$	Potencial Elétrico	Corrente Elétrica
C1	1,0 mol/L	0,02 mol/L	1,998 V	0,001 A
C2	1,0 mol/L	0,02 mol/L	3,998 V	0,002 A
C3	1,0 mol/L	0,03 mol/L	1,998 V	0,001 A
C4	1,0 mol/L	0,03 mol/L	3,998 V	0,004 A

Tabela 4.6 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de cobre e configuração com o bocal com retentor de borracha e solução eletrolítica aditivada com ácido sulfúrico

Ensaio	Concentração de $CuSO_4.5H_2O$	Concentração de $H_2SO_4.5H_2O$	Potencial Elétrico	Corrente Elétrica
C1	1,0 mol/L	0,02 mol/L	1,998 V	0,002 A
C2	1,0 mol/L	0,02 mol/L	3,998 V	0,005 A
C3	1,0 mol/L	0,03 mol/L	1,998 V	0,002 A
C4	1,0 mol/L	0,03 mol/L	3,998 V	0,005 A

Tabela 4.7 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de alumínio e configuração com o bocal com retentor de borracha e solução eletrolítica aditivada com ácido sulfúrico e sacarina sódica

Ensaio	Concentração de $CuSO_4.5H_2O$	Concentração de H_2SO_4	Concentração do Composto com Sacarina Sódica	Potencial Elétrico	Corrente Elétrica
C5	1,0 mol/L	0,03 mol/L	0,002 g/mL	2,000 V	0,002 A
C6	1,0 mol/L	0,03 mol/L	0,005 g/mL	2,000 V	0,002 A
C7	1,0 mol/L	0,02 mol/L	0,003 g/mL	2,000 V	0,002 A
C8	1,0 mol/L	0,02 mol/L	0,006 g/mL	2,000 V	0,002 A

Tabela 4.8 – Resultados experimentais dos ensaios preliminares de eletrodeposição de cobre por menisco confinado no substrato de cobre e configuração com o bocal com retentor de borracha e solução eletrolítica ácida e não ácida aditivada com tiouréia

Ensaio	Concentração de $CuSO_4.5H_2O$	Concentração de H_2SO_4	Concentração de Tiouréia	Potencial Elétrico	Corrente Elétrica
C9	1,0 mol/L	0 mol/L	0,0005 mol/L	2,000 V	0,002 A
C10	1,0 mol/L	0 mol/L	0,0005 mol/L	4,000 V	0,004 A
C11	1,0 mol/L	0 mol/L	0,001 mol/L	2,000 V	0,002 A
C12	1,0 mol/L	0 mol/L	0,001 mol/L	4,000 V	0,004 A
C13	1,0 mol/L	0,03 mol/L	0,0005 mol/L	2,000 V	0,002 A
C14	1,0 mol/L	0,03 mol/L	0,0005 mol/L	4,000 V	0,004 A
C15	1,0 mol/L	0,03 mol/L	0,001 mol/L	2,000 V	0,002 A
C16	1,0 mol/L	0,03 mol/L	0,001 mol/L	4,000 V	0,004 A

4.1.1 Avaliação da massa do depósito

Propôs-se, inicialmente, uma avaliação quantitativa da taxa de deposição através da medição da massa de cobre depositado com o intuito de avaliar a influência dos parâmetros de entrada, principalmente o potencial elétrico, na taxa de deposição. No entanto, as avaliações de variação mássica do substrato (deposição) e do eletrodo (dissociação), mostradas nas Tabelas 4.1 e 4.2 não demonstraram resultados consistentes ou padrões claros. A resolução da balança analítica utilizada (0,1 mg) foi identificada como um fator limitante para a quantificação precisa dessas variações, sugerindo a necessidade de uma balança analítica com resolução superior (por exemplo, 0,01 mg) para garantir a exatidão dos dados de massa. Além disso, deve-se considerar a massa dos substratos utilizados nesta etapa, superior em muitas vezes à massa de cobre depositado, impossibilitando-se a leitura da massa do depósito com assertividade.

4.1.2 Avaliação da corrente de deposição

A taxa de deposição foi avaliada com base na medição da corrente elétrica durante a deposição fornecida pela fonte de alimentação elétrica. Avaliando-se a corrente elétrica medida na saída da fonte elétrica, mostradas nas Tabelas 4.1 a 4.8, observou-se uma correlação diretamente proporcional entre corrente elétrica e potencial elétrico, consoante com a Lei de Faraday e resultados de outras pesquisas com MAE (El-Giar *et al.*, 2000; Jansson; Thornell; Johansson, 2000; Suryavanshi; Yu, 2006; Tseng *et al.*, 2020; Wang; Xiao; He, 2016) MAE. No entanto, o aumento da concentração da solução eletrolítica de 1 mol/L para 1,5 mol/L, como pode ser observado nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, não resultou em variação significativa da corrente elétrica de deposição, contrariando a expectativa de maior disponibilidade de íons de cobre. Similarmente, comparando os resultados de corrente elétrica mostrados entre a Tabela 4.1 e a Tabela 4.2 e entre a Tabela 4.3 e 4.4, a variação do substrato (alumínio vs. cobre) não causou variações superiores a 0,001 A na corrente de deposição, corroborando estudos de El-Giar *et al.* (2000) que indicam um efeito mínimo do substrato na taxa de deposição.

A adição de ácido sulfúrico à solução eletrolítica resultou em um aumento da corrente elétrica (até 0,002 A) durante as deposições sobre substrato de cobre, conforme demonstram as Tabelas 4.5 e 4.6. Tal fenômeno é atribuído à maior condutividade elétrica da solução, proporcionada pelo ácido.

Os aditivos, composto de sacarina sódica e a tiouréia, não apresentaram influência na corrente elétrica, conforme demonstram as Tabelas 4.7 e 4.8.

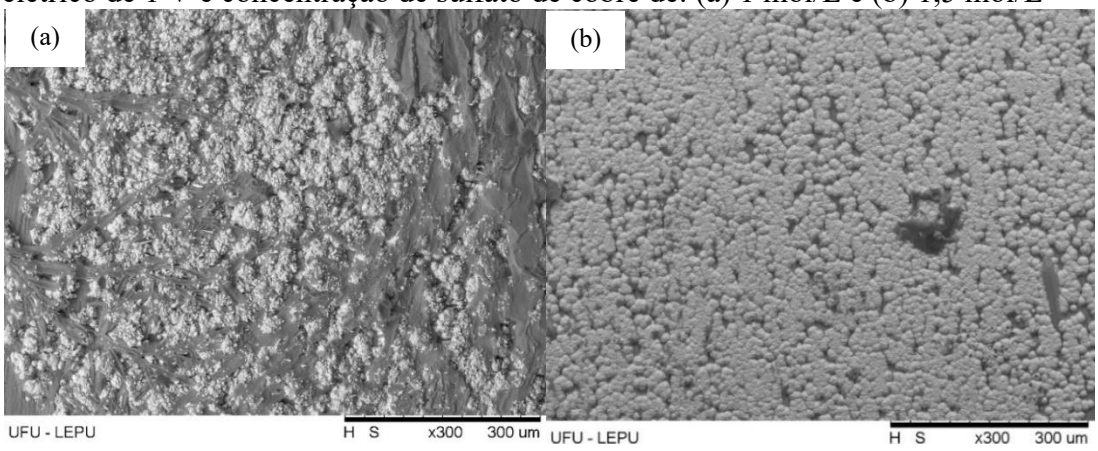
4.1.3 Avaliação da Morfologia do Depósito

A morfologia superficial dos depósitos de cobre nesta etapa foi avaliada qualitativamente por meio da análise visual das imagens de MEV obtidas das deposições.

4.1.3.1 Influência da Concentração de Soluto da Solução Eletrolítica

A análise por MEV dos depósitos realizados nos ensaios preliminares confirmou que depósitos com maior concentração molar de sulfato de cobre (1,5 mol/L) apresentaram morfologia de superfície mais suave e homogênea, especialmente em substratos de alumínio. El-Giar *et al.* (2000) relataram que concentrações de cobre na solução eletrolítica inferiores a 0,125 mol/L para MAE resultaram em depósitos ásperos, esponjosos e porosos, enquanto concentrações mais altas favoreceram a formação de núcleos frescos e depósitos mais firmes e aderentes. Uma comparação visual entre as morfologias das deposições realizadas com as diferentes concentrações molares (1 mol/L e 1,5 mol/L) sobre o substrato de alumínio, realizadas com a configuração do bocal faceando o substrato — amostras A1 e A5 — utilizando um potencial elétrico de 1 V, é mostrada na Figura 4.4.

Figura 4.4 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante de diferentes concentrações de sulfato de cobre na solução eletrolítica sob potencial elétrico de 1 V e concentração de sulfato de cobre de: (a) 1 mol/L e (b) 1,5 mol/L

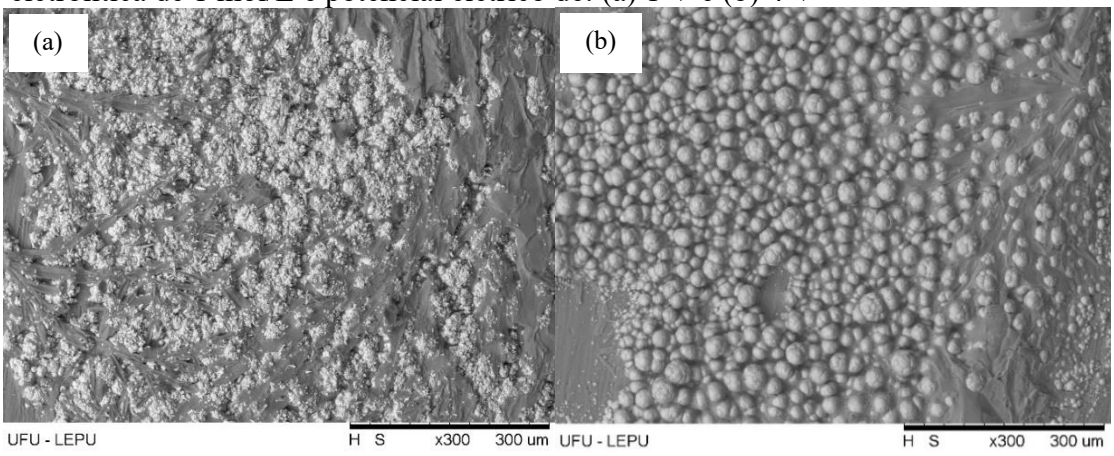


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3.2 Influência do Potencial Elétrico

Analisando o efeito do aumento do potencial elétrico na morfologia dos depósitos de cobre, houve um maior preenchimento da área de deposição. Contudo, o aumento do potencial também ocasionou a formação de dendritas com formato esférico mais acentuado, resultando em uma morfologia de depósito mais irregular. Este efeito foi consistentemente observado por diversos autores (Chen *et al.*, 2017; El-Giar *et al.*, 2000; Tseng *et al.*, 2020; Wang; Xiao; He, 2016). Uma comparação visual entre as morfologias das deposições realizadas com diferentes potenciais elétricos (1 V e 4 V) sobre o substrato de alumínio, realizadas com a configuração do bocal faceando o substrato — amostras A1 e A4 — utilizando concentração de sulfato de cobre 1 mol/L, é mostrada na Figura 4.5.

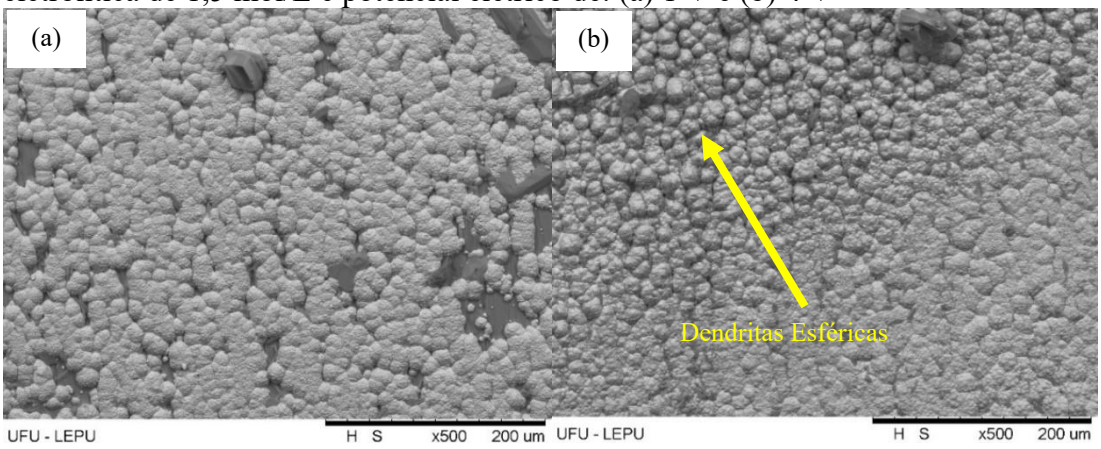
Figura 4.5 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante com diferentes potenciais elétricos sob concentração de sulfato de cobre na solução eletrolítica de 1 mol/L e potencial elétrico de: (a) 1 V e (b) 4 V



Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, em soluções com concentração de sulfato de cobre de 1,5 mol/L, o aumento do potencial elétrico não acentuou significativamente o formato das dendritas, exceto em regiões específicas com 4 V. Uma comparação visual entre as morfologias das deposições realizadas com diferentes potenciais elétricos (1 V e 4 V) sobre o substrato de alumínio, realizadas com a configuração do bocal faceando o substrato — amostras A6 e A8 — utilizando concentração de sulfato de cobre 1,5 mol/L, é mostrada na Figura 4.6.

Figura 4.6 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante com diferentes potenciais elétricos sob concentração de sulfato de cobre na solução eletrolítica de 1,5 mol/L e potencial elétrico de: (a) 1 V e (b) 4 V



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para explicar a ocorrência de dendritas em formato esférico mais acentuado em determinadas regiões da amostra A8, mostrada na Figura 4.6(b), levanta-se a hipótese de que inconformidades locais da superfície do substrato, na interação física entre a superfície do substrato e as primeiras partículas de cobre, estão alterando o crescimento das dendritas, uma vez que as características da superfície também desempenham um papel crucial na etapa de crescimento e nucleação do processo de eletrodeposição.

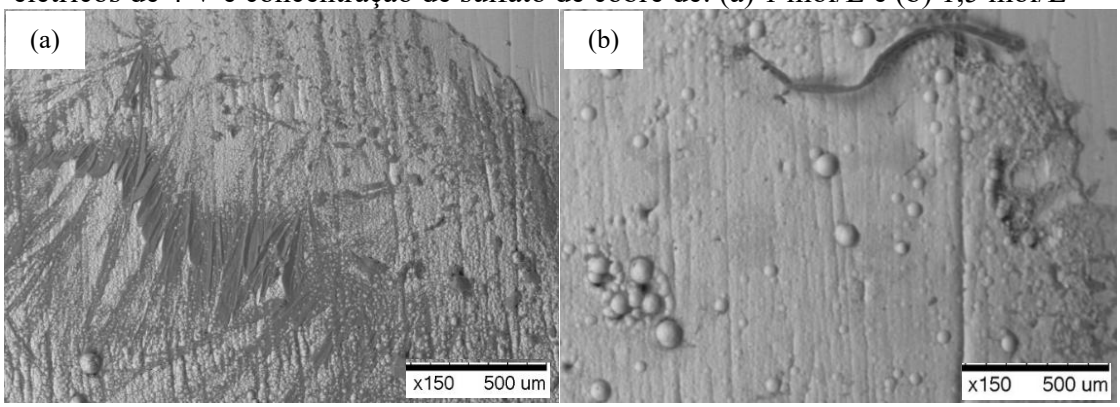
4.1.3.3 Influência do Material do Substrato

Os depósitos em substratos de cobre apresentaram morfologia mais homogênea em comparação com os de alumínio. A homogeneidade do depósito está diretamente ligada à forma como a corrente elétrica se distribui pela superfície do substrato. O cobre é um excelente condutor e, crucialmente, o depósito é feito de íons de cobre sobre uma superfície de cobre. Isso cria uma interface quimicamente compatível e energeticamente favorável. A deposição ocorre de maneira uniforme porque não há grandes barreiras químicas ou físicas na superfície. A corrente se espalha de forma homogênea, e o crescimento do depósito tende a ser mais regular e previsível (Tan; Lim, 2003).

No entanto, a variação da concentração de sulfato de cobre na solução eletrolítica não gerou diferenças significativas na morfologia dos depósitos em substratos de cobre, ao contrário do observado em substratos de alumínio. Uma comparação visual entre as morfologias das deposições realizadas com diferentes concentrações de sulfato de cobre na solução eletrolítica

(1 mol/L e 1,5 mol/L) sobre o substrato de cobre, realizadas com a configuração do bocal faceando o substrato — amostras A4 e A8 — utilizando potencial elétrico de 4V, é mostrada na Figura 4.7.

Figura 4.7 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de cobre comparando a morfologia resultante com diferentes concentrações de sulfato de cobre na solução eletrolítica sob potenciais elétricos de 4 V e concentração de sulfato de cobre de: (a) 1 mol/L e (b) 1,5 mol/L



Fonte: Elaborado pelo autor.

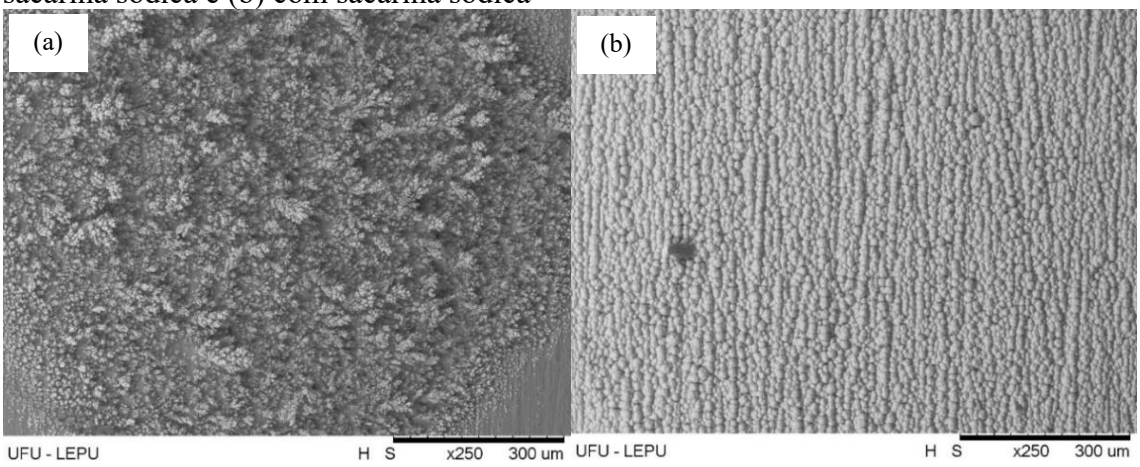
O alumínio, embora seja um bom condutor, reage instantaneamente com o oxigênio do ar para formar uma camada fina, dura e eletricamente isolante de óxido de alumínio (Al_2O_3) em sua superfície. Essa camada é chamada de camada de passivação, e não é perfeitamente uniforme. Ela possui defeitos, pontos mais finos e rachaduras microscópicas. Essa camada de óxido de alumínio torna a deposição no alumínio um processo irregular e muito mais sensível às condições experimentais, enquanto a deposição em cobre é mais direta e estável, resultando em uma morfologia consistente.

4.1.3.4 Influência de Aditivos na Solução Eletrolítica

A adição do composto de sacarina sódica na solução eletrolítica propiciou uma melhora expressiva na homogeneidade dos depósitos de cobre realizados sobre substrato de alumínio. Uma comparação visual entre as morfologias das deposições realizadas com e sem o composto de sacarina sódica sobre o substrato de alumínio, realizadas com a configuração do bocal com retentor de borracha — amostras C1 e C8 — utilizando potencial elétrico de 2 V, é mostrada na Figura 4.8. Nessa comparação, observa-se que o implemento do composto de sacarina sódica na solução eletrolítica eliminou as estruturas dendríticas em formato de árvore, formadas nas deposições obtidas com solução ácida, e aumentou significativamente o preenchimento da

superfície do substrato. No entanto esse efeito também pode ter influência das outras substâncias químicas presentes no composto de sacarina sódica implementado (sorbitol, ciclamato de sódio, ácido benzóico e metilparabeno).

Figura 4.8 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante com a adição de sacarina sódica na solução eletrolítica ácida (0,02 mol/L de ácido sulfúrico) sob potenciais elétricos de 2 V e concentração de sulfato de cobre de 1 mol/L: (a) sem sacarina sódica e (b) com sacarina sódica



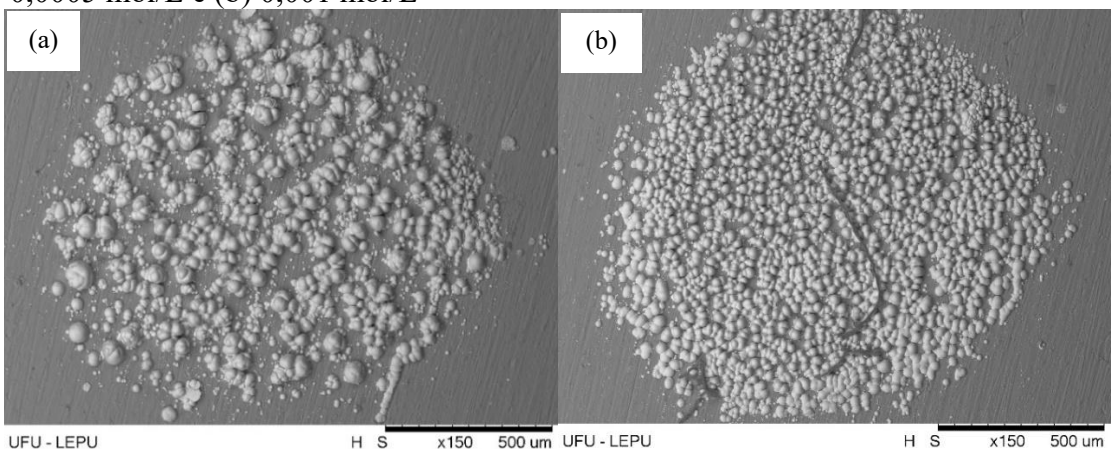
Fonte: Elaborado pelo autor.

A molécula de sacarina tem uma afinidade (adsorver) na superfície do cátodo (o substrato de alumínio), especialmente nos locais que estão eletroquimicamente mais ativos, ou seja, os picos das irregularidades na superfície do substrato que são como “para-raios” para os íons de cobre, atraindo-os preferencialmente e crescendo muito rápido. A sacarina é atraída justamente e se adsorve (fixa) nessas pontas da superfície do substrato, então cria uma barreira física e elétrica localizada, causando um efeito nivelador, promovendo o crescimento nos vales, forçando a superfície a se tornar plana e homogênea. Além de nivelar, a sacarina também interfere no processo de cristalização do cobre. Ao se adsorver na superfície, ela impede que os cristais de cobre cresçam demais. Em vez de poucos cristais grandes e malformados (típicos de uma estrutura dendrítica), a sacarina força a formação de muitos cristais pequenos e compactos (Ricq *et al.*, 2001; Włodarski; Putkonen; Norek, 2020).

Na análise das deposições realizadas utilizando a solução eletrolítica aditivada com tiouréia, observou-se que a adição desse composto químico resultou em um acentuamento do formato esférico das dendritas presentes na superfície do depósito. E o aumento da concentração de tiouréia na solução eletrolítica não ácida promoveu uma melhoria na distribuição das partículas depositadas e observa-se uma visível redução no diâmetro das dendritas esféricas.

Uma comparação visual entre as morfologias das deposições realizadas com solução eletrolítica aditivada com tiouréia sobre o substrato de alumínio, realizadas com a configuração do bocal com retentor de borracha — amostras C9 e C11 — utilizando potencial elétrico de 2 V e concentração de sulfato de cobre de 1 mol/L, é mostrada na Figura 4.9.

Figura 4.9 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva eletroquímica com menisco confinado sobre substrato de alumínio comparando a morfologia resultante com a adição de tiouréia na solução eletrolítica sob potenciais elétricos de 2 V, concentração de sulfato de cobre de 1 mol/L e concentração de tiouréia: (a) 0,0005 mol/L e (b) 0,001 mol/L



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tiouréia forma complexos estáveis com os íons de cobre (Cu^{2+}) na solução. Isso "sequestra" os íons de cobre, tornando-os menos disponíveis para a deposição. Além disso, a camada de tiouréia adsorvida na superfície do cátodo aumenta a barreira energética para a deposição. O resultado é uma forte inibição geral do processo. Para a deposição ocorrer, é necessário aplicar um sobrepotencial para superar essa barreira de inibição. Esse aumento de energia não favorece o crescimento de poucos cristais já existentes, mas sim a criação de muitos novos pontos de partida (núcleos) por toda a superfície (Alodan; Smyrl, 1998).

4.1.4 Procedimento de Limpeza

As micrografias obtidas por MEV revelaram a presença de cristais aderidos à superfície dos depósitos de cobre. As análises por Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS) identificaram esses cristais como sulfato de cobre residual proveniente da solução eletrolítica, precipitado e solidificado sobre o revestimento. A presença desses depósitos cristalinos comprometeu a avaliação morfológica dos depósitos de cobre. Inicialmente, testou-

se um procedimento de limpeza com álcool isopropílico e agitação ultrassônica, que, embora removesse parcialmente os cristais, ocasionou o descolamento dos depósitos de cobre nos substratos de alumínio; nos substratos de cobre, observou-se maior aderência dos depósitos de cobre. Entretanto, o método de limpeza não foi eficaz para a remoção completa das impurezas. Em seguida, adotou-se um procedimento alternativo de limpeza utilizando somente água, aplicada com uma pisseta, sem aplicação de ultrassom, o qual demonstrou maior eficiência na eliminação do sulfato de cobre residual, prevenindo sua formação sobre os depósitos.

4.2 DESENVOLVIMENTO EVOLUTIVO DO APARATO EXPERIMENTAL

Os ensaios preliminares foram fundamentais para aprender sobre a tecnologia até então inédita no Brasil, estabelecendo as bases científicas e tecnológicas necessárias para o domínio nacional desta tecnologia emergente. Este processo de desenvolvimento experimental contribuiu significativamente para a formação de competências técnicas especializadas, permitindo a compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvidos na eletrodeposição localizada e possibilitando o estabelecimento de protocolos experimentais adaptados às condições e recursos disponíveis. Além disso, os conhecimentos adquiridos durante esta fase exploratória foram essenciais para a posterior definição de parâmetros de processo otimizados e para o desenvolvimento de metodologias de caracterização adequadas às especificidades da MAE, posicionando a pesquisa nacional na vanguarda desta área tecnológica estratégica.

Os ensaios preliminares, inclusive, contribuíram para o desenvolvimento do aparato experimental voltado à MAE que foi conduzido de forma iterativa e incremental, caracterizado por sucessivos ciclos de testes e ajustes. Essa abordagem permitiu não apenas a identificação de limitações operacionais do sistema, mas também a adaptação contínua de seus componentes com base nas evidências empíricas obtidas. Apesar da ausência de um rigor científico estrito nas fases iniciais, os ensaios preliminares desempenharam um papel fundamental na identificação dos principais desafios técnicos e na definição das diretrizes para a evolução do sistema.

Diante dessas limitações que a técnica de eletrodeposição por menisco confinado apresentou, optou-se pela continuidade da pesquisa implementando um sistema de manufatura aditiva eletroquímica com a técnica DEJet. Essa técnica, além de permitir maior liberdade de movimentação do cabeçote de deposição, apresenta maior taxa de deposição e melhor controle espacial do material depositado (Song *et al.*, 2020), tornando-se mais adequada para aplicações de manufatura aditiva em microescala.

No que tange ao controle eletroquímico do processo, verificou-se que a fonte de potencial elétrico inicialmente utilizada apresentava instabilidades na corrente elétrica ao longo do tempo de deposição. Tal comportamento compromete o controle preciso da taxa de crescimento do depósito e sua morfologia, conforme relatado por (Li *et al.*, 2022a; Liao *et al.*, 2020). Como solução, implementou-se um potenciostato, o qual possibilita a aplicação de corrente elétrica ou potencial elétrico de forma controlada e estável, garantindo maior reprodutibilidade e qualidade no processo de eletrodeposição.

Para a implementação do jato de solução eletrolítica no sistema de MAE, foi necessária a utilização de uma bomba peristáltica. A bomba peristáltica empregada inicialmente apresentou fluxo intermitente, o que resultava em um jato pulsado e comprometia a estabilidade do processo. Para mitigar esse problema, foram adotadas duas soluções complementares: (i) inserção de uma válvula de retenção na saída do rotor da bomba para evitar refluxo e (ii) implementação de uma coluna de ar comprimido na seringa, funcionando como reservatório pneumático para amortecimento das pulsações do fluxo. Após essas modificações, o jato apresentou melhor estabilidade quando o motor da bomba peristáltica era configurado em rotações superiores a 40 rpm (correspondente a uma vazão aproximada de 0,4 mL/s e velocidade do jato de 2 m/s).

Outra modificação significativa foi realizada no módulo de eletrodeposição. A versão inicial utilizava um conector hidráulico do tipo espigão feito de alumínio com acabamento por anodização, que, durante os ensaios, sofreu deposição eletrolítica interna. Esse efeito comprometeu a funcionalidade do módulo e provocou obstruções frequentes na agulha hipodérmica (com a função tanto de bocal como ânodo) devido à formação de partículas sólidas. A solução adotada envolveu a substituição do conector metálico por um fabricado em acrílico (conector união para mangueiras de aquário), um material dielétrico, além da adaptação no projeto da luva externa para permitir o acoplamento com o conector.

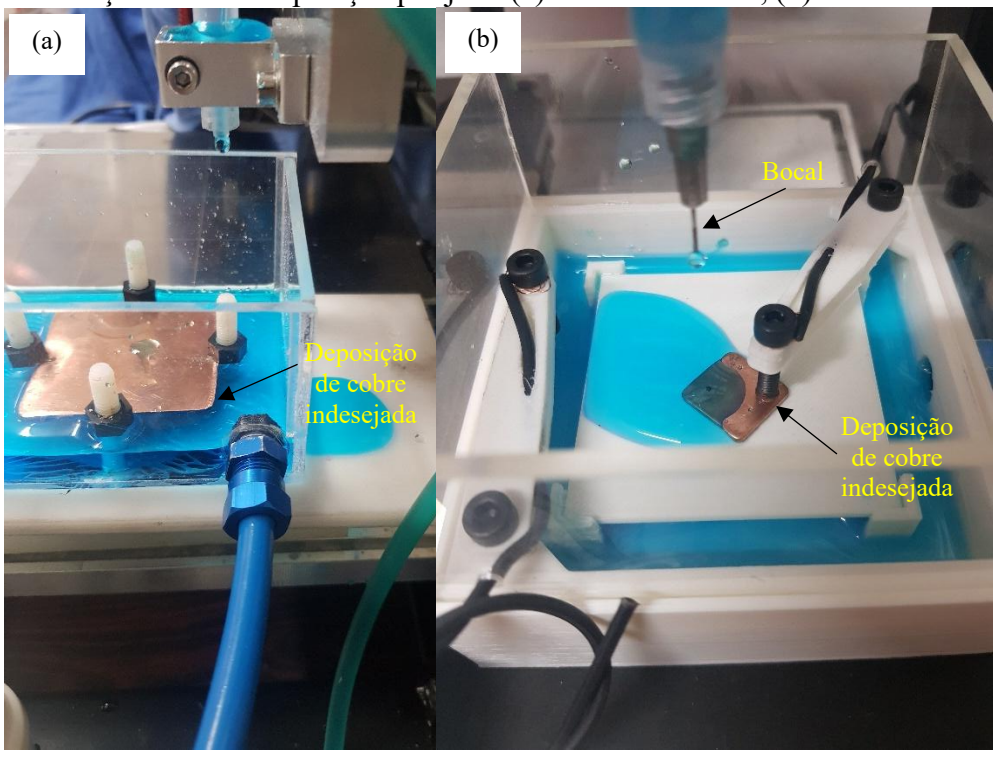
Nessa circunstância, foram removidas e evitadas peças em materiais metálicos no equipamento de MAE, principalmente aquelas em contato com a solução eletrolítica. Somente foram mantidos os parafusos de fixação das garras para fixação/contato elétrico do substrato condutor.

A escolha do material para a cuba de contenção da solução eletrolítica também se mostrou crítica. Tentativas iniciais com acrílico e com impressões em PLA vedadas com resina epóxi revelaram-se ineficazes, principalmente devido à agressividade química do eletrólito, que causava degradação estrutural e falhas de vedação. A solução definitiva consistiu na substituição por uma cuba de vidro com paredes coladas com silicone de cura acética, materiais

quimicamente inertes e compatíveis com o eletrólito utilizado, garantindo estabilidade física e química ao sistema.

Por fim, a plataforma de construção com o sistema de fixação do substrato e conexão elétrica deste também passou por otimizações substanciais. Nos modelos iniciais, a região de contato elétrico do substrato entrava em contato com a solução eletrolítica proveniente do jato, o que gerava deposições indesejadas na região do contato elétrico, provocando a contaminação do eletrólito por partículas de cobre providas da eletrodeposição indesejada. As cubas confeccionadas em acrílico e em PLA estão apresentadas na Figura 4.10. As imagens evidenciam, em detalhe, as regiões de contato elétrico nas quais ocorrem deposições indesejadas. Na cuba de acrílico, Figura 4.10(a), tais depósitos se formam na face inferior do substrato. Nesse arranjo, o substrato é posicionado sobre um disco de aço 1020 conectado ao polo positivo da fonte de alimentação, permanecendo parcialmente submerso na solução eletrolítica, favorecendo a deposição nesta região. Na cuba de PLA, Figura 4.10(b), a deposição indesejada ocorre na região circundante ao parafuso de aço carbono (M4x0,7x10) responsável pelo contato elétrico com o substrato.

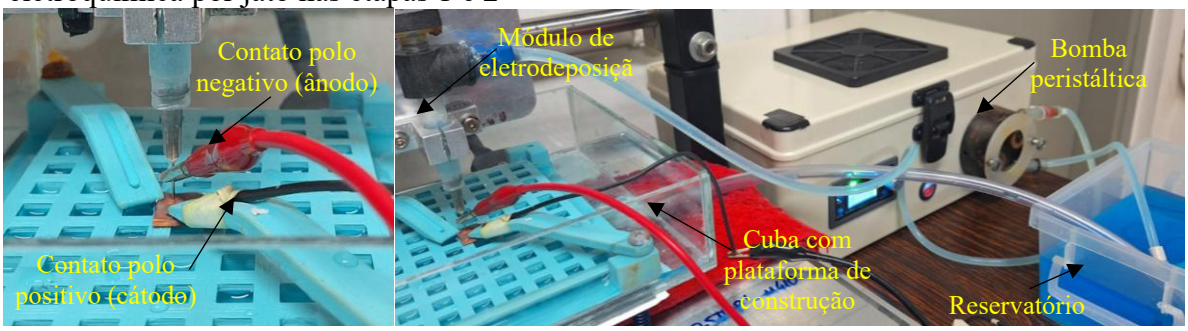
Figura 4.10 – Configurações experimentais das cubas com plataformas de construção na eletrodeposição por jato: (a) Cuba de acrílico; (b) Cuba de PLA



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em resposta, desenvolveu-se uma plataforma com sistema de conexão elétrica isolada, utilizando garras para a fixação do substrato que também tinha a função de possibilitar o contato elétrico, por meio de um fio condutor que transpassa a garra, contudo o contato foi isolado da solução eletrolítica remanescente por um anel de vedação, fixado na parte inferior da garra. Além disso, incorporou-se uma grade de suporte que mantém o substrato suspenso, evitando o acúmulo de eletrólito e melhorando a drenagem durante o processo. O aparato experimental montado com essas modificações é mostrado nas imagens da Figura 4.11.

Figura 4.11 – Aparato experimental para ensaios experimentais do sistema de deposição eletroquímica por jato nas etapas 1 e 2



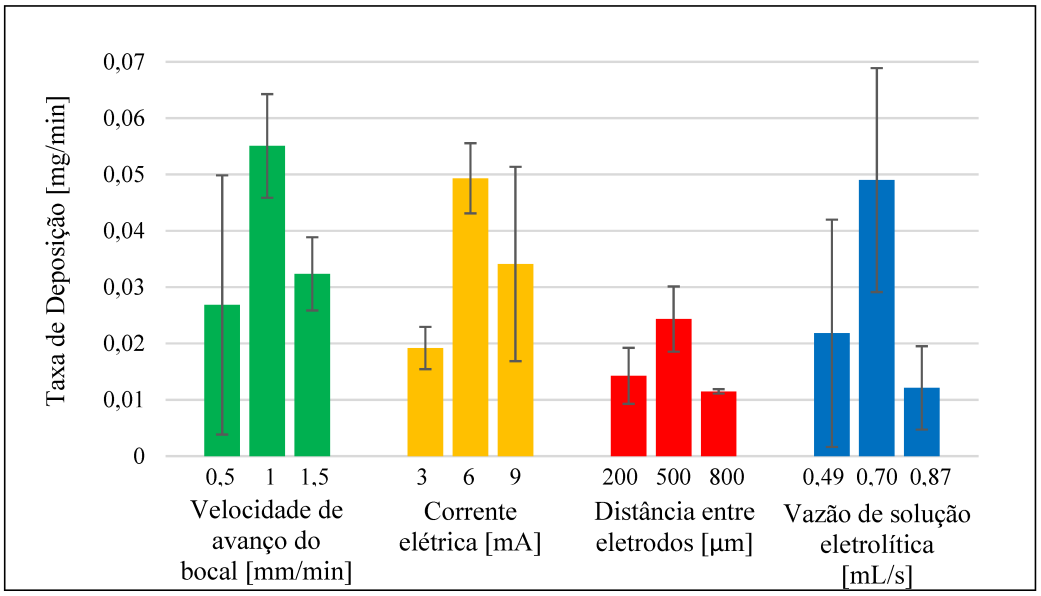
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS — ETAPA 1

A etapa inicial dos ensaios experimentais teve como objetivo avaliar o sistema DEJet, abrangendo tanto aspectos relacionados ao seu funcionamento e operação quanto à análise do efeito das variáveis dependentes — velocidade de avanço do bocal (v), corrente elétrica (J), distância entre eletrodos (d) e vazão da solução eletrolítica (Q) — sobre as características finais do depósito, como taxa de deposição, altura total da camada e morfologia. Cada conjunto de ensaios foi projetado para isolar o efeito de uma variável, mantendo as demais constantes, de modo a permitir a avaliação individualizada da influência de cada parâmetro sobre a eficiência do processo de deposição eletroquímica por jato.

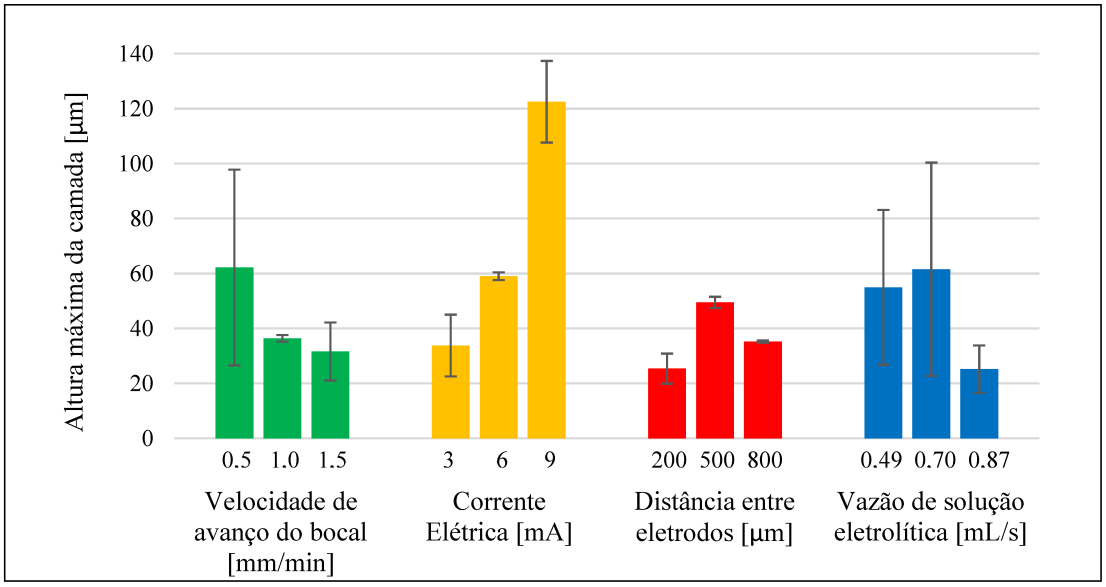
Os resultados experimentais da taxa de deposição e da altura da camada obtidos para diferentes valores das variáveis independentes mencionadas são mostrados na Figura 4.12 e na Figura 4.13. Essa investigação revelou relações complexas e não lineares entre as variáveis independentes (velocidade de avanço do bocal, corrente elétrica, distância entre eletrodos e vazão de solução eletrolítica) e as respostas primárias (taxa de deposição e altura da camada).

Figura 4.12 – Gráfico de análise comparativa da taxa de deposição, influência das variáveis independentes do processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato: velocidade de avanço do bocal; corrente elétrica; distância entre eletrodos; vazão de solução eletrolítica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.13 – Gráfico de análise comparativa da altura da camada do depósito de cobre, influência das variáveis independentes do processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato: velocidade de avanço do bocal; densidade de corrente elétrica; distância entre eletrodos; vazão de eletrólito



Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico apresentado na Figura 4.12, verifica-se que o desvio padrão associado às medições de taxa de deposição apresentou valores elevados e significativa variabilidade. Tal comportamento pode estar relacionado a fatores experimentais não controlados durante os

ensaios, dentre os quais se destacam: inconstância da distância entre eletrodos, instabilidade do contato elétrico estabelecido no cátodo e ânodo, consumo progressivo dos íons de cobre da solução eletrolítica que recircula no sistema levando a variações de concentração de sulfato de cobre na solução, bem como a ausência de controle da temperatura da solução eletrolítica. Esses aspectos constituem potenciais fontes de incerteza experimental, contribuindo para a dispersão observada nos resultados.

A análise estatística dos dados obtidos da taxa de deposição e altura da camada é mostrada na Tabela 4.9. A análise de correlação foi realizada utilizando o coeficiente de correlação linear (r) e a análise da dispersão dos dados pelo coeficiente de variação (CV).

Tabela 4.9 – Análise estatística das variáveis de saída dos ensaios experimentais da etapa 1 de manufatura aditiva eletroquímica por jato

Parâmetros de Processo	**Taxa de Deposição**		**Altura da Camada**	
	r	**CV**	**r**	**CV**
Velocidade de Avanço do Bocal	0,17	34,2 %	-0,94	38,6 %
Corrente Elétrica	0,52	21,2 %	0,97	12,7 %
Distância entre Eletrodos	-0,14	23,5 %	0,52	8,8 %
Vazão de Solução Eletrolítica	-0,20	54,7 %	0,89	40,2 %

Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.3.1 Velocidade de Avanço do Bocal

A velocidade de avanço do bocal apresentou um comportamento não linear em relação à taxa de deposição, sendo identificado um valor ótimo em 1,0 mm/min, que resultou na taxa máxima de deposição de 0,055 mg/min. A baixa correlação linear observada (r = 0,17) reforça a natureza parabólica da tendência evidenciada graficamente. Esse comportamento pode ser atribuído à interação entre o tempo de residência do eletrólito e os fenômenos de transporte de massa, refletindo um equilíbrio entre a permanência do eletrólito na região ativa e a renovação iônica na interface eletroquímica.

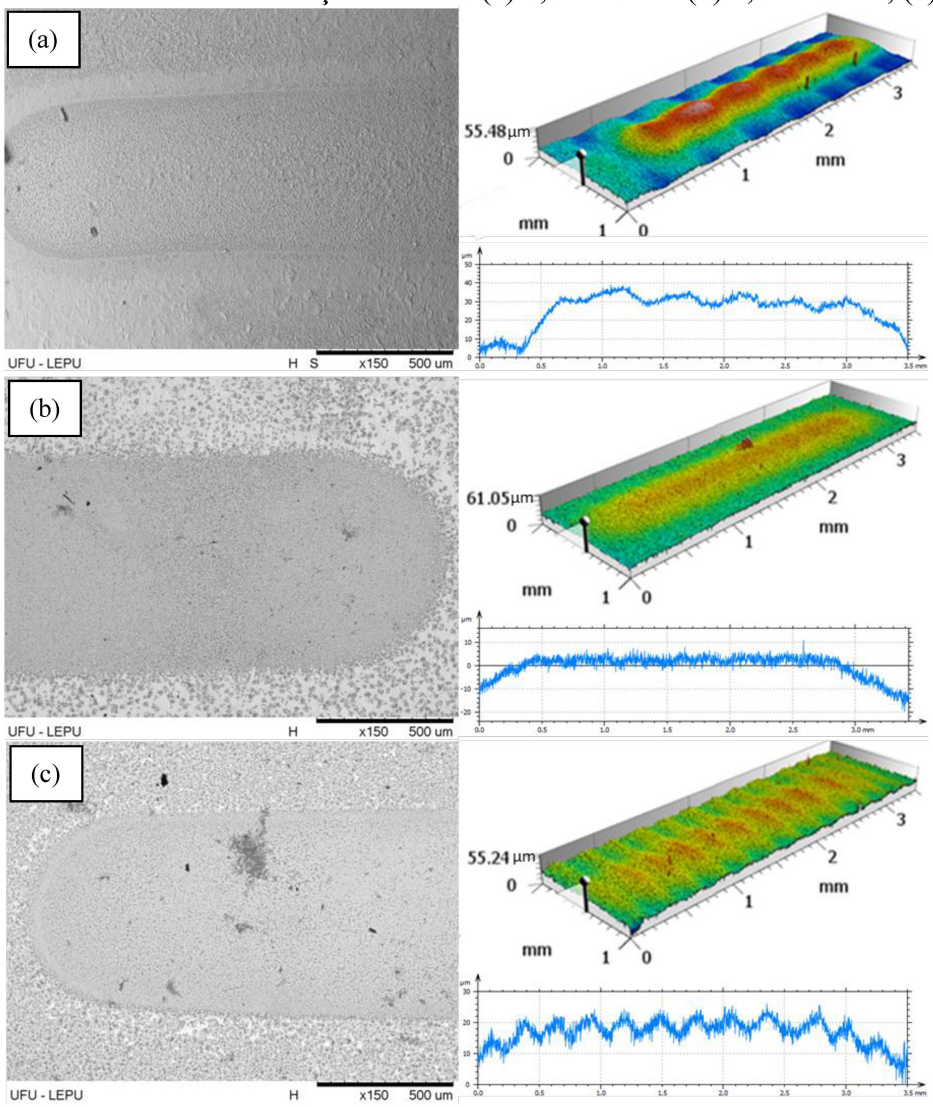
Na menor velocidade de avanço do bocal avaliada (0,5 mm/min), a redução da taxa de deposição é explicada pelo esgotamento local de íons e pelo consequente espessamento da camada de difusão, que limitam o fluxo iônico disponível para a reação de deposição. Em contrapartida, na maior velocidade avaliada (1,5 mm/min), a diminuição da taxa de deposição decorre do tempo insuficiente de interação entre o jato e o substrato, comprometendo a eficiência do processo eletroquímico.

A altura da camada apresentou uma forte correlação negativa (r = -0,94) com a velocidade de avanço do bocal. A tendência decrescente é fisicamente coerente, uma vez que velocidades maiores distribuem o material depositado sobre uma área mais extensa, resultando em camadas mais finas para um mesmo volume de material.

Estatisticamente, a correlação entre a velocidade de avanço do bocal e a taxa de deposição foi fraca e não significativa. Os altos coeficientes de variação tanto para a taxa de deposição (CV = 34,2 %) quanto para a altura da camada (CV = 38,6 %) ressaltam a sensibilidade do processo a este parâmetro e os desafios em manter a uniformidade.

A influência da velocidade de avanço do bocal na morfologia da superfície é mostrada na Figura 4.14 e revela a importância crítica da dinâmica temporal nos processos Jet-ECD.

Figura 4.14 – Imagens de MEV e perfis tridimensionais e bidimensionais de depósitos de cobre em linhas de 3 mm, obtidos por manufatura aditiva eletroquímica por jato, em diferentes velocidades de avanço do bocal: (a) 0,5 mm/min (b) 1,0 mm/min; (c) 1,5 mm/min



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise visual da topografia tridimensional, mostrada na Figura 4.14, demonstra que a velocidade de avanço do bocal controla diretamente tanto a altura máxima do depósito quanto a formação de padrões de ondas característicos ao longo do caminho de deposição. O tempo de residência do jato em cada posição promove o crescimento vertical em formato hiperbólico, devido ao gradiente de concentração de íons, maior no centro do jato. Esse crescimento hiperbólico, associado ao movimento horizontal do jato, gera irregularidades proeminentes na superfície, caracterizadas por padrões de onda periódicos. Assim, observa-se que a influência da velocidade de avanço na deposição por jato eletroquímico está diretamente relacionada ao equilíbrio entre a cinética de deposição e a estabilidade hidrodinâmica.

Na menor velocidade de avanço do bocal investigada (0,5 mm/min, Figura 4.14(a)), o tempo de residência prolongado em cada posição promove crescimento vertical mais pronunciado, levando a padrões de onda com maiores amplitudes e comprimentos de onda.

Por outro lado, a velocidade de avanço intermediária de 1,0 mm/min (Figura 4.14(b)) fornece uma faixa ideal de operação, ao apresentar melhor uniformidade da superfície. Nesse regime, a interação entre o jato e a superfície do depósito permanece estável, permitindo a deposição consistente de material sem crescimento vertical excessivo. A morfologia resultante é lisa e livre de padrões de onda significativos, indicando um equilíbrio dinâmico entre a taxa de crescimento e a velocidade de avanço do bocal.

Na maior velocidade de avanço do bocal investigada (1,5 mm/min, Figura 4.14(c)), o curto tempo de residência limita a reação eletroquímica em cada ponto, levando a uma deposição descontínua e a maior rugosidade da superfície. O movimento rápido impede que o jato mantenha contato estável com o substrato, produzindo padrões de onda mais curtos e rasos.

4.3.2 Corrente Elétrica

A corrente elétrica emergiu como um parâmetro crítico, ao observar que este parâmetro exerce grande influência tanto na cinética de deposição quanto na morfologia do depósito, exibindo uma relação não linear com a taxa de deposição e uma correlação forte e quase linear com a altura da camada.

Observou-se, na Figura 4.12, um aumento na taxa de deposição entre 3 mA e 6 mA, seguido por uma redução entre 6 mA e 9 mA. Embora, conforme a Lei de Faraday, fosse esperada uma relação proporcional direta, a correlação moderada ($r = 0,53$) evidencia componentes não lineares importantes, que podem ser associados a limitações difusionais, reações paralelas ou fontes de erros aleatórios ou sistemáticos, por exemplo, problemas na

conexão elétrica dos eletrodos, tanto que estes ensaios apresentaram um desvio padrão de 24,3 %.

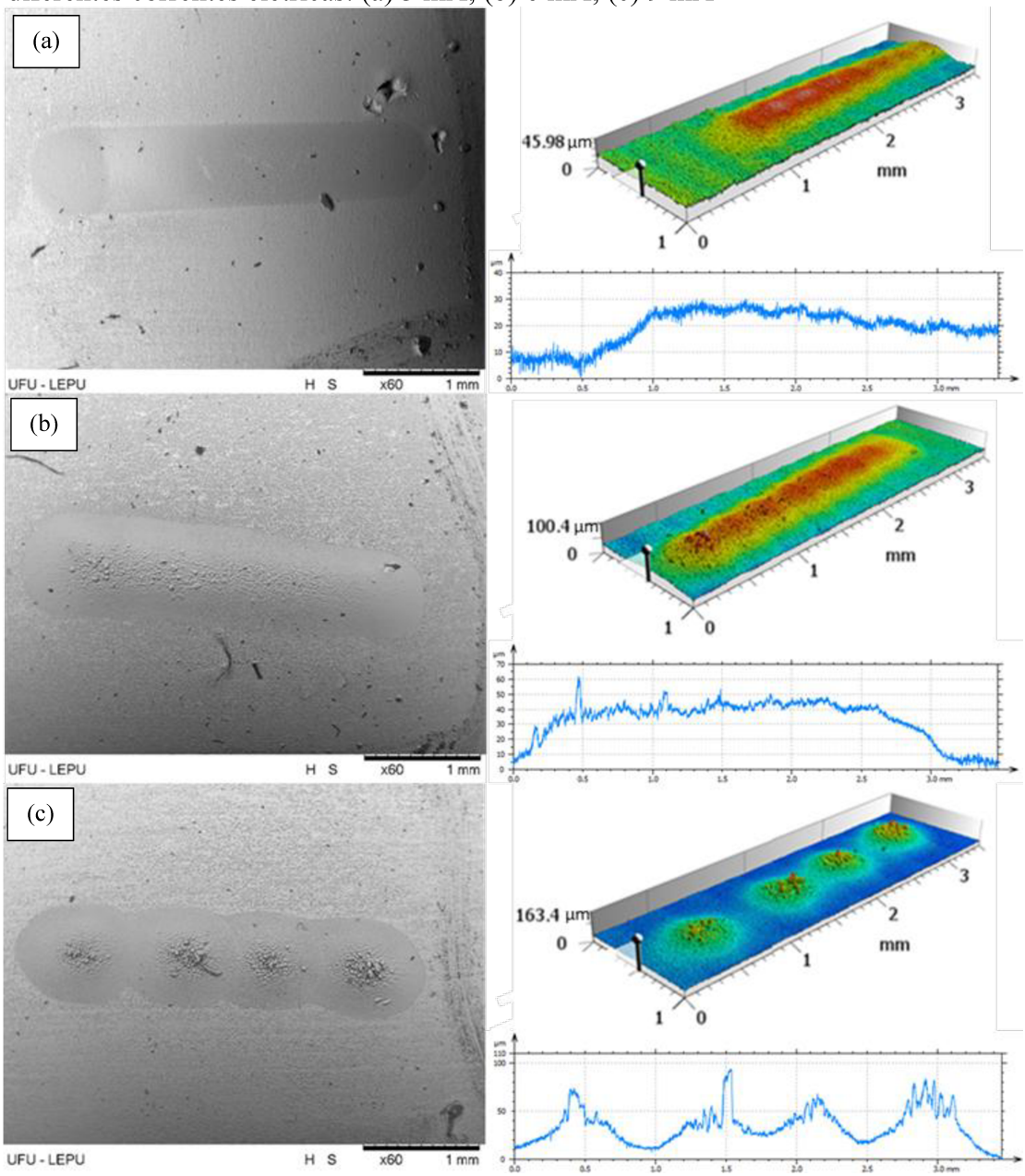
A taxa máxima de deposição (0,049 mg/min) foi registrada na corrente elétrica de 6 mA. Na menor corrente elétrica avaliada (3 mA), apresentou menor taxa de deposição (0,019 mg/min) devido à força motriz eletroquímica insuficiente, com o processo controlado pela cinética de transferência de carga. Já na maior corrente elétrica avaliada (9 mA), a taxade deposição caiu 28,6 % da taxa máxima medida, esse fato pode ser associado às limitações de transporte de massa e ocorrência de reações secundárias (ex.: evolução de hidrogênio, formação de óxidos), reduzindo a eficiência faradaica.

A corrente elétrica apresentou-se como o parâmetro de maior influência sobre a altura da camada, exibindo uma correlação positiva quase perfeitamente linear (r = 0,97). Este resultado está em conformidade com a Lei de Faraday, indicando que o aumento da força motriz eletroquímica se traduz diretamente em maior acúmulo de material por unidade de área.

A análise estatística que o coeficiente de variação (CV) de 21,2 % para a taxa de deposição sugere variabilidade moderada do processo sob densidades de corrente variáveis. Em contraste, a corrente elétrica demonstrou menor coeficiente de variação para a altura da camada (CV = 12,7 %), sugerindo a corrente elétrica como parâmetro que proporciona um meio estável e previsível de controlar a espessura do depósito, tornando-o um parâmetro chave para a precisão dimensional.

A evolução morfológica das trilhas dos depósitos de cobre em função do aumento da corrente elétrica é detalhada nas imagens MEV apresentadas na Figura 4.15.

Figura 4.15 – Imagens de MEV e perfis tridimensionais e bidimensionais de depósitos de cobre em linhas de 3 mm, obtidos por manufatura aditiva eletroquímica por jato, em diferentes correntes elétricas: (a) 3 mA; (b) 6 mA; (c) 9 mA



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na análise visual da topografia tridimensional, mostrada na Figura 4.15, observa-se que na menor corrente elétrica avaliada (3 mA, Figura 4.15(a)), o depósito exibe uma morfologia nodular de granulação fina com uma estrutura relativamente uniforme e compacta. Isso é consistente com a deposição sob controle de transferência de carga, onde as taxas de nucleação são altas em relação às taxas de crescimento, levando à formação de muitos grãos pequenos e equiaxiais (Wu *et al.*, 2025).

À medida que a corrente elétrica aumenta para o valor de 6 mA (Figura 4.15(b)), a estrutura do grão torna-se mais grosseira, com nódulos maiores e mais definidos. Essa transição sugere uma mudança para um regime de controle misto, onde o transporte de massa começa a desempenhar um papel mais significativo. O aumento do sobrepotencial favorece o crescimento de núcleos existentes em detrimento da formação de novos, então ocorre um mecanismo de nucleação-coalescência (Figura 2.2(c)), levando a uma microestrutura mais grosseira. A topografia 3D mostrada na Figura 4.15(b) confirma a formação de um depósito bem definido e uniforme nesta corrente elétrica intermediária (6 mA).

Na maior corrente elétrica avaliada (9 mA, Figura 4.15(c)), a morfologia do depósito deteriora-se significativamente, exibindo uma estrutura dendrítica. Este é um indicador de severas limitações de transporte de massa. Sob essas condições, a taxa de consumo de íons de cobre na superfície do cátodo excede em muito a taxa de reabastecimento do eletrólito em massa. A deposição torna-se altamente localizada em pontos protuberantes na superfície onde a camada de difusão é mais fina, levando a um crescimento descontrolado, semelhante a ramificações. Esse fenômeno, conhecido como regime de crescimento dendrítico, resulta em um depósito poroso, não uniforme e com propriedades mecânicas deficientes. O perfil 3D na Figura 4.15(c) corrobora isso, mostrando uma superfície altamente irregular com variações significativas de altura, explicando a diminuição na taxa média de deposição e a discrepância entre a massa depositada e a altura efetiva da camada.

4.3.3 Distância entre eletrodos

A distância entre eletrodos revelou uma influência não linear sobre ambas as variáveis de saída, com um desempenho ótimo observado em 500 μm, onde se registraram os picos de taxa de deposição (0,025 mg/min) e altura da camada (50 μm). As correlações lineares foram fracas e não significativas ($p > 0,65$), corroborando a existência de um ponto ótimo.

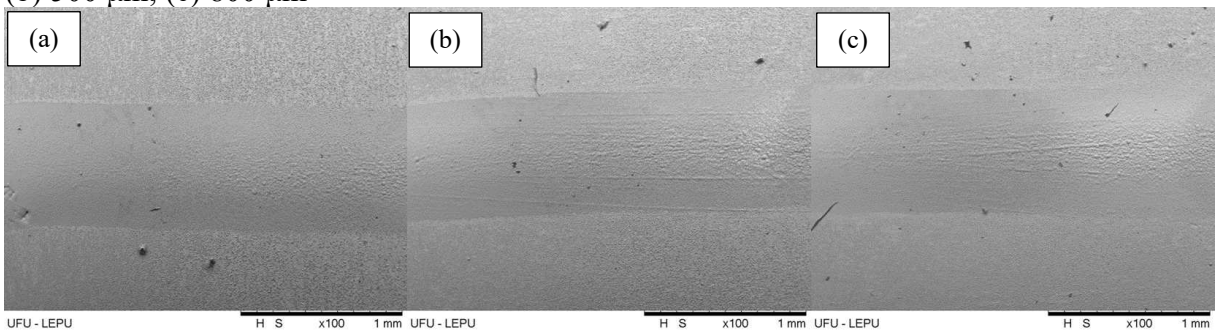
Este comportamento não linear resulta da competição entre dois fenômenos: na menor distância entre eletrodos avaliada (200 μm) pode ocorrer o acúmulo de subprodutos reacionais que passivam a superfície e/ou efeitos sobre o fluxo de solução eletrolítica, levando a apresentar uma taxa de deposição menor (0,014 mg/min); na maior distância entre eletrodos avaliada (800 μm), houve aumento da resistência ôhmica do eletrólito, diminuindo a força motriz para a reação, e resultando na menor taxa de deposição (0,012 mg/min).

A análise estatística (Tabela 4.9) mostra que o coeficiente de variação foi excepcionalmente baixo para a altura da camada (CV = 8,8%) associado a este parâmetro. Isso

torna a distância entre eletrodos o parâmetro mais estável e previsível para controlar a dimensão vertical do depósito, um aspecto crítico para aplicações de manufatura aditiva que exigem alta precisão.

A análise morfológica de depósitos de cobre obtidos sob diferentes condições da distância entre eletrodos revelou características dimensionais distintas, mantendo uma morfologia de superfície relativamente consistente. A análise visual dos MEV e da topografia tridimensional obtidas por interferometria óptica evidenciou que a distância entre eletrodos exerceu influência mínima nas características morfológicas fundamentais dos depósitos, sendo a principal diferença observável a variação na largura do depósito, conforme representado na Figura 4.16.

Figura 4.16 – Imagens de MEV de depósitos de cobre em linhas de 3 mm, obtidos por manufatura aditiva eletroquímica por jato, em diferentes correntes elétricas: (a) 200 μm; (b) 500 μm; (c) 800 μm



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Destaca-se, contudo, que o controle preciso desta variável foi prejudicado por fatores observados durante os ensaios da Etapa 2. Verificou-se o consumo progressivo da agulha de aço inoxidável utilizada como ânodo, afetando a distância eletrodo-substrato ao longo dos experimentos e, consequentemente, comprometendo a reprodutibilidade dos dados. Além disso, o método empregado para a definição do ponto zero do sistema de eixos da mini-máquina-ferramenta — baseado na detecção de contato elétrico entre os eletrodos (ânodo e cátodo) por meio de um multímetro — mostrou-se impreciso para o controle da distância entre eletrodos. Isso ocorre porque o critério de detecção de contato não permite determinar o exato instante em que os eletrodos se tocam, resultando em uma incerteza significativa no posicionamento. Como consequência, o erro de referência pode atingir valores da ordem de 200 μm, comprometendo a repetibilidade do processo e introduzindo variações aleatórias na definição da distância entre

eletrodos. Por isso, outra técnica de referenciamento da distância entre eletrodos foi adotada na Etapa 3.

4.3.4 Vazão de solução eletrolítica

A vazão da solução eletrolítica é essencial para reabastecer os reagentes e remover os subprodutos. Como visto na Figura 4.12 a taxa de deposição tem um comportamento não linear (r = -0,20) com o pico de 0,050 mg/min na vazão intermediária de 0,70 mL/s. A menor vazão de solução eletrolítica avaliada (0,49 mL/s) demonstrou ser insuficiente para superar as limitações de transporte de massa, enquanto a maior vazão de solução eletrolítica avaliada (0,87 mL/s) pode introduzir instabilidades hidrodinâmicas e reduzir o tempo de residência efetivo do eletrólito na zona de reação, ambos os quais são prejudiciais à taxa de deposição. Além disso, o escoamento mais intenso pode promover um efeito de "lavagem" da superfície, removendo ou dificultando a fixação de depósitos recém-formados.

Este parâmetro exibiu a maior variabilidade no estudo, com um CV de 54,7 % para a taxa de deposição e 40,2 % para a altura da camada. Esses altos valores de CV destacam os desafios técnicos significativos no controle preciso de sistemas microfluídicos, pois esta variável requer controle extremamente preciso e pode ser influenciada por fatores experimentais difíceis de controlar, como instabilidade do regime de escoamento do jato de solução eletrolítica, ou mesmo fatores experimentais não controlados durante os ensaios citados anteriormente (inconstância da distância entre eletrodos, instabilidade do contato elétrico estabelecida no cátodo e ânodo, ausência de controle da temperatura da solução eletrolítica). Além disso, os altos valores de CV sugerem que melhorias na tecnologia de bombas e estabilização de fluxo são cruciais para aumentar a reprodutibilidade do processo DEJet.

4.3.5 Implicações do Processo

A análise dos parâmetros de processo permitiu elucidar mecanismos fundamentais que governam o comportamento do processo DEJet. Verificou-se que aumentos na taxa de deposição não implicam, necessariamente, incrementos proporcionais na espessura da camada formada, resultado associado à distribuição espacial heterogênea do material durante a eletrodeposição.

A análise da topografia tridimensional por interferometria óptica evidenciou a presença de picos de altura significativamente superiores à média, intercalados com áreas de baixa deposição. Tal heterogeneidade explica a ausência de correlação entre a taxa de deposição e a altura máxima da camada.

A morfologia superficial dos depósitos é fortemente influenciada pelos mecanismos de nucleação e crescimento cristalino, modulados por parâmetros eletroquímicos (como corrente elétrica e distância entre eletrodos) e hidrodinâmicos (como velocidade de avanço do bocal e fluxo do eletrólito). A distribuição não uniforme da densidade de corrente, aliada a variações locais na concentração iônica e na resistência ôhmica do eletrólito, favorece o crescimento localizado, intensificado pela dinâmica do escoamento e pela formação de gradientes de concentração.

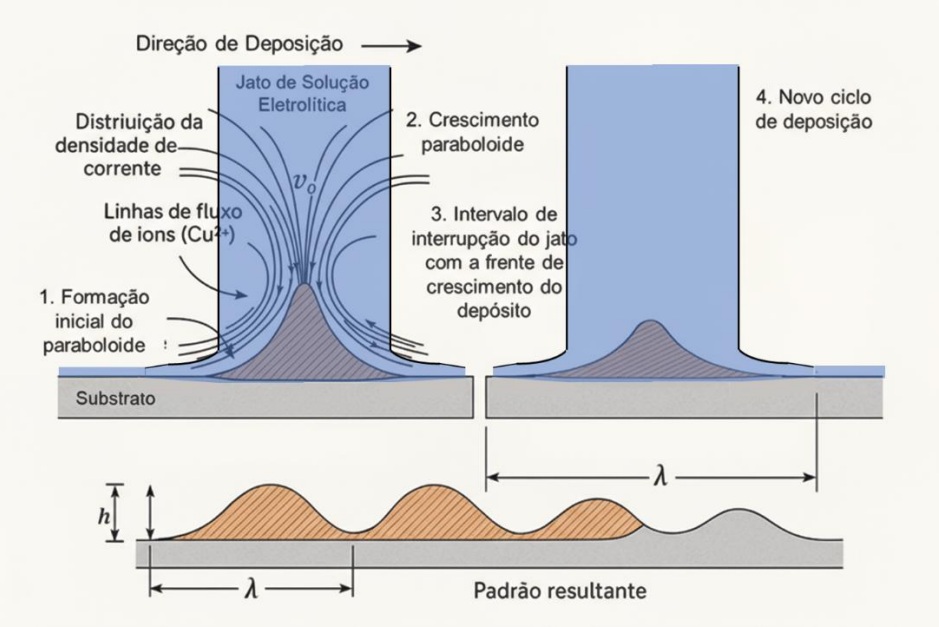
Nesse contexto, a corrente elétrica destacou-se como o parâmetro mais influente na morfologia superficial dos depósitos obtidos por MAE, uma vez que a densidade de corrente controla a taxa de redução dos íons metálicos na interface eletrodo–eletrólito, afetando diretamente a cinética de nucleação e os mecanismos de crescimento cristalino. Para a maior corrente analisada (9 mA, Figura 4.15(c)), observou-se uma superfície significativamente mais irregular, com núcleos de crescimento distribuídos ao longo da linha de deposição. Esse comportamento decorre da intensificação do transporte convectivo de massa na região de impacto do jato e da redistribuição espacial da densidade de corrente, que se concentra na região central, caracterizada por maior disponibilidade de espécies eletroativas e menor resistência ôhmica.

A formação de uma morfologia hiperbólica nessa condição resulta da combinação da distribuição gaussiana da densidade de corrente no perfil radial do jato, que privilegia a deposição na região central, e do princípio da minimização da energia livre superficial, que orienta o crescimento cristalino para configurações termodinamicamente mais estáveis. Durante o deslocamento do bocal, a perda de contato do jato com a frente de crescimento provoca a interrupção local do suprimento de íons, exigindo o estabelecimento de uma nova frente em região adjacente. Esse processo cíclico resulta em uma morfologia em “degraus”, na qual cada estrutura hiperbólica corresponde a um ciclo de nucleação, crescimento e interrupção.

Comportamento análogo foi observado nos ensaios com variação da velocidade de avanço do bocal, nos quais a análise topográfica tridimensional revelou a formação de estruturas hiperbólicas, configurando um padrão ondulatório. Velocidades menores avaliadas favoreceram um padrão ondulatório com maior amplitude de onda, enquanto velocidades maiores avaliadas também resultaram em um padrão ondulatório, no entanto, com menor

amplitude de onda. O movimento de translação do jato promove, assim, a interrupção periódica da deposição e o surgimento sucessivo de novas frentes de crescimento, culminando na topografia ondulatória esquematizada na Figura 4.17.

Figura 4.17 – Desenho esquemático da formação de depósito ondulatório da eletrodeposição



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.6 Análise Comparativa de Efetividade dos Parâmetros Independentes

Uma análise comparativa de efetividade dos parâmetros experimentais envolvidos no processo de manufatura aditiva eletroquímica foi feita para construir uma reflexão crítica sobre os fatores que mais influenciam o desempenho do sistema. Nessa análise, foi considerada a maximização da taxa de deposição, a estabilidade operacional, expressa pelo coeficiente de variação, e a precisão experimental.

Ao cruzar os três critérios avaliativos — efetividade, estabilidade e dispersão — observa-se que a velocidade de avanço representa a variável mais estratégica para a otimização e controle do processo de DEJet, reunindo alto desempenho técnico e confiabilidade experimental. O controle da corrente elétrica também se mostra relevante, embora com ligeiramente menor estabilidade e precisão, mas apresentando muita influência sobre a morfologia do depósito. Já a vazão de eletrólito, apesar de contribuir para o aumento da taxa de deposição, se destaca negativamente pela elevada variabilidade. Por fim, embora a distância entre eletrodos tenha impacto reduzido sobre a taxa de deposição, seu comportamento estável

sugere que ela pode exercer papel importante no refinamento do processo, especialmente quando associada a outras variáveis em planejamentos multivariados.

4.4 ENSAIOS EXPERIMENTAIS — ETAPA 2

As análises dos resultados obtidos na etapa 1 dos ensaios experimentais indicaram que a velocidade de avanço do bocal e a corrente elétrica constituem as variáveis mais estratégicas para o aprimoramento global do processo, buscando uma condição ideal de operação que combine máxima eficiência e qualidade do depósito de cobre. Observou-se que essas variáveis apresentaram comportamentos similares, caracterizados por pontos ótimos bem definidos e sensibilidades moderadas. Essa similaridade sugere uma possível sinergia entre elas, uma vez que estão inter-relacionadas por mecanismos físicos fundamentais da eletrodeposição. A velocidade de avanço influencia o transporte convectivo de espécies iônicas na interface eletrodo-solução, enquanto a corrente elétrica define a força motriz eletroquímica responsável pela taxa de redução e consequente crescimento do depósito.

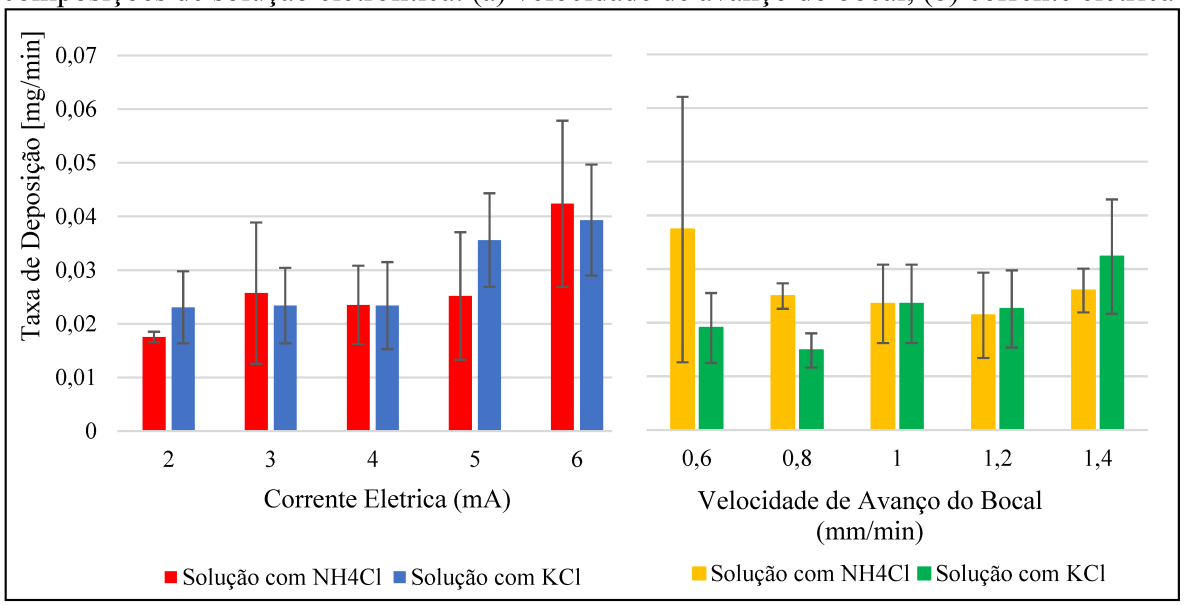
Nesse contexto, a segunda etapa dos ensaios experimentais foi delineada com o objetivo de quantificar o impacto dessas duas variáveis (velocidade de avanço e corrente elétrica) sobre a taxa de deposição e a morfologia dos depósitos, visando a compreensão aprofundada de seu comportamento frente aos mecanismos de formação da camada depositada.

Paralelamente, propôs-se a implementação, nesta etapa de ensaios experimentais, de soluções eletrolíticas com diferentes composições químicas, a fim de investigar a interação entre essas variáveis independentes e a influência exercida pelas propriedades fisicoquímicas do eletrólito sobre o processo de deposição.

4.4.1 Taxa de Deposição

Os resultados experimentais evidenciam o comportamento da taxa de deposição em função da corrente elétrica (2 mA a 6 mA) e da velocidade de avanço do bocal (0,6 mm/min a 1,4 mm/min) para duas composições de solução eletrolítica (aditivada com NH_4Cl e com KCl), esse comportamento é mostrado na Figura 4.18.

Figura 4.18 – Gráfico de análise comparativa da taxa de deposição, influência das variáveis independentes do processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato, para duas composições de solução eletrolítica: (a) velocidade de avanço do bocal; (b) corrente elétrica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os gráficos na Figura 4.18, o efeito da corrente elétrica na taxa de deposição apresentou um comportamento não-linear em ambas as soluções eletrolíticas testadas (NH_4Cl e KCl). Em regime de menor corrente elétrica avaliada (2 mA a 3 mA), a taxa de deposição tem comportamento próximo ao previsto pela Lei de Faraday, há um platô de estabilização em corrente intermediária (4 mA), e em regime de maior corrente elétrica avaliada (5 mA a 6 mA) houve aumento acentuado na taxa de deposição. O comportamento não-linear observado com a corrente elétrica sugere que outros fatores além da Lei de Faraday influenciam o processo, incluindo limitações por transporte de massa e efeitos de polarização. Tal comportamento corrobora evidências reportadas por Rajput; Pandey; Jha (2015) e Kim *et al.* (2018), confirmando que em baixas correntes o processo é governado principalmente por transferência de carga, enquanto em correntes mais elevadas a limitação difusional se torna relevante.

No que concerne à velocidade de avanço do bocal, a análise revelou comportamentos divergentes entre os eletrólitos. A solução com NH_4Cl apresentou maior eficiência em velocidades menores avaliadas (0,6 mm/min), reduzindo gradualmente sua taxa de deposição com o aumento da velocidade, em conformidade com o tempo de residência do jato sobre o substrato. A solução com o KCl exibiu comportamento atípico, com baixas taxas de deposição em velocidades baixas, mas crescimento progressivo nas maiores velocidades avaliadas, sugerindo que a renovação do eletrólito melhora a disponibilidade iônica e a eficiência do processo. Levantam-se as hipóteses de que essa diferença pode estar associada a mecanismos

de complexação envolvendo íons Cl^- e Cu^{2+}, bem como a distintas características hidrodinâmicas e de condutividade iônica dos sais utilizados.

A comparação entre as composições de eletrólito aponta que a solução com KCl teve maior taxa de deposição (33 % superior) na corrente elétrica de 2 mA, entretanto, seguindo o aumento das correntes elétricas, as diferentes soluções convergem para valores similares.

A análise do coeficiente de variação (CV) é apresentada na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Análise do coeficiente de variação da taxa de deposição dos ensaios experimentais da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato

Níveis das Variáveis Independentes	**Corrente Elétrica**		**Velocidade de Avanço do Bocal**	
	NH_4Cl	**KCl**	**NH_4Cl**	**KCl**
Nível - α	66,7 %	30,4 %	63,2 %	30,0 %
Nível - 1	50,0 %	30,4 %	8,0 %	20,0 %
Nível 0	29,2 %	33,3 %	29,2 %	29,1 %
Nível + 1	46,2 %	28,6 %	36,4 %	30,4 %
Nível + α	38,1 %	28,2 %	19,2 %	30,3 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise do CV reflete os baixos desvios padrão observados, se comparado com os ensaios experimentais da etapa 1, indicando melhoria da reprodutibilidade experimental e maior consistência da variabilidade entre as medições. Entretanto, os resultados do CV indicam que o processo ainda demanda aprimoramentos visando ao aumento de sua reprodutibilidade.

A estabilidade do processo também pode ser avaliada pelos dados obtidos de CV. A solução com KCl demonstrou maior estabilidade geral, com CVs consistentemente em torno de 30% para a variação de corrente elétrica e velocidade de avanço do bocal. Em contraste, a solução com NH_4Cl apresentou alta variabilidade, especialmente nas menores correntes avaliadas (CV = 66,7 % a 2 mA) e nas menores velocidades avaliadas (CV = 63,2 % a 0,6 mm/min). No entanto, uma notável exceção foi observada na velocidade de 0,8 mm/min com NH_4Cl, que apresentou um CV excepcionalmente baixo de 8,0 %, indicando uma janela de alta reprodutibilidade para esta condição específica.

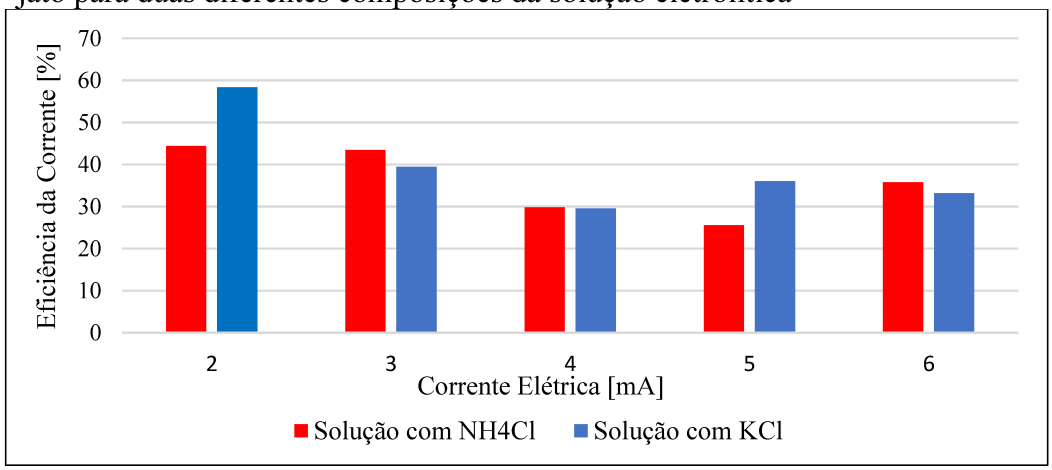
Esta alta variabilidade na solução com NH_4Cl em condições extremas pode comprometer a repetibilidade dos resultados e indica a necessidade de rigoroso controle do processo. A maior estabilidade da solução com KCl sugere que ela é mais robusta a pequenas flutuações nos parâmetros operacionais. A divergência no comportamento com a velocidade de avanço do bocal pode estar associada a mecanismos de complexação envolvendo íons Cl^- e

Cu^{2+}, bem como a distintas características hidrodinâmicas e de condutividade iônica dos sais utilizados.

4.4.2 Eficiência da Corrente

A eficiência de corrente (CE) calculada em função da corrente elétrica é mostrada na Figura 4.19.

Figura 4.19 – Gráfico do comportamento da eficiência da corrente elétrica em função da corrente elétrica do processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato para duas diferentes composições da solução eletrolítica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados experimentais (Figura 4.19) revelaram comportamentos distintos da eficiência da corrente elétrica entre as duas formulações de eletrólito. A solução com NH_4Cl demonstrou uma tendência de diminuição da eficiência da corrente (CE) com o aumento da intensidade de corrente, partindo de aproximadamente 45 % em 2 mA e decrescendo para cerca de 25 % em 5 mA. Por outro lado, a solução com KCl, iniciando com uma eficiência superior de 58 % em 2 mA, experimentou uma redução para cerca de 40% em 3 mA, seguida por uma estabilização em torno de 30 – 37 % nas correntes subsequentes.

O comportamento da solução com NH_4Cl sugere a presença de reações paralelas competitivas, como a evolução de hidrogênio, que se tornam mais pronunciadas nas maiores correntes elétricas avaliadas. O padrão mais complexo da solução com KCl indica que diferentes mecanismos de transporte de massa e cinética eletroquímica operam em cada faixa de corrente. A superioridade do KCl em baixas correntes pode ser atribuída à maior condutividade iônica e mobilidade do cátion K^+, que favorecem uma distribuição de campo

elétrico mais uniforme. A convergência em correntes intermediárias sugere que limitações de transporte de massa passam a dominar o processo, tornando os efeitos específicos dos íons suporte menos relevantes.

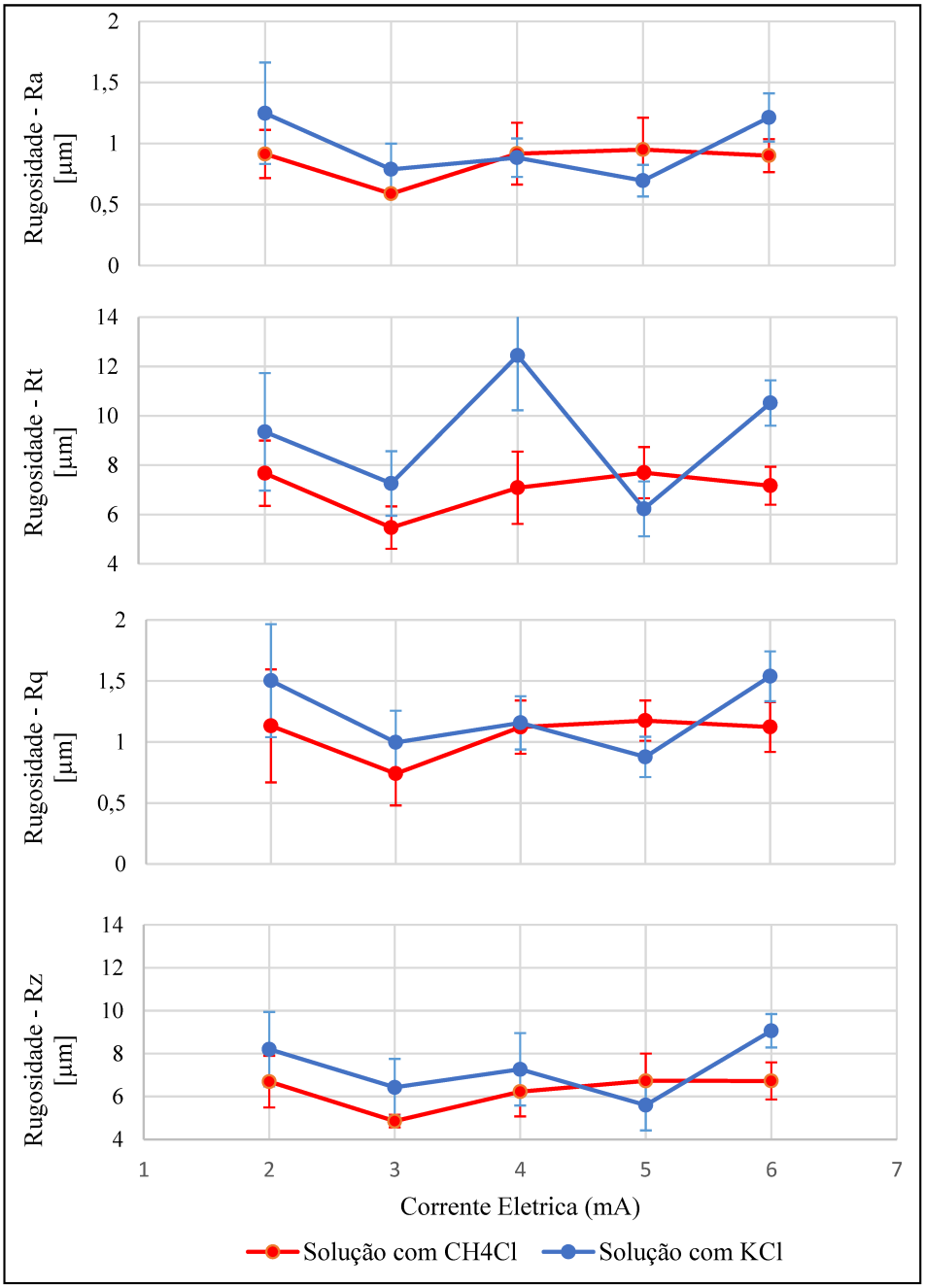
4.4.3 Morfologia do Depósito

A rugosidade do perfil bidimensional foi analisada considerando a linha central das trilhas de depósitos, mediu-se o desvio aritmético médio do perfil de rugosidade avaliado, Ra, a rugosidade média quadrática, Rt, a altura total do perfil, Rq, e a altura média de cinco irregularidades, Rz. Adicionalmente, considerando a formação do padrão ondulatório nas trilhas de depósito observada nos ensaios anteriores, procedeu-se à medição dos parâmetros de ondulação, complementando a análise da morfologia.

4.4.3.1 Análise da Rugosidade em Função da Corrente Elétrica

Os resultados experimentais da influência da corrente elétrica nos parâmetros de rugosidade do depósito de cobre para as duas composições de solução eletrolítica implementadas são mostrados nos gráficos da Figura 4.20.

Figura 4.20 – Gráfico do comportamento da rugosidade em função da corrente elétrica aplicada para duas composições de solução eletrolítica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados experimentais dos parâmetros de rugosidade em função da corrente elétrica revelaram um comportamento não-linear que contradiz parcialmente as expectativas baseadas na teoria eletroquímica clássica. Para a solução com NH_4Cl, observa-se uma redução significativa do desvio aritmético médio do perfil de rugosidade avaliado (Ra) de 0,9 µm para 0,6 µm quando a corrente aumenta de 2 mA para 3 mA, seguida de um aumento gradual até

1,0 μm em 5 mA. Este comportamento sugere a existência de uma janela operacional de corrente elétrica (em 3 mA) que minimiza a rugosidade média aritmética.

A existência de um mínimo de rugosidade média aritmética em corrente elétrica em nível intermediário entre os níveis avaliados pode ser explicada pela transição entre diferentes regimes de nucleação e crescimento cristalino. Na menor corrente elétrica avaliada (2 mA), a nucleação é controlada por ativação, resultando em crescimento preferencial em sítios específicos e consequente aumento da rugosidade. O aumento da corrente para 3 mA promove nucleação mais homogênea, reduzindo a rugosidade média aritmética. Entretanto, nas maiores corrente avaliadas (4 mA a 6 mA) podem induzir nucleação descontrolada e formação de estruturas dendríticas, explicando o aumento subsequente da rugosidade média aritmética.

A solução com KCl apresenta comportamento ainda mais complexo, com rugosidade média aritmética inicial superior (1,3 μm a 2 mA) e maior variabilidade nos resultados. Este comportamento pode ser atribuído à formação de complexos $CuCl^{+}$ e $CuCl_2$, que alteram fundamentalmente a cinética de redução do cobre. A maior rugosidade média aritmética observada aa menor corrente elétrica avaliada para KCl sugere que a complexação inicial dificulta a nucleação homogênea, enquanto o mínimo observado em 5 mA (0,7 μm) indica que correntes mais altas são necessárias para superar as barreiras energéticas impostas pela complexação.

Os parâmetros Rt e Rq seguem tendências similares ao Ra, mas com amplitudes diferentes. A rugosidade total do perfil (Rt) para a solução com KCl apresenta um pico pronunciado em 4 mA (12,6 μm), significativamente superior à solução com NH_4Cl (7,2 μm) na mesma condição. Este comportamento extremo reforça o argumento de que a complexação com cloreto pode causar instabilidades locais na deposição, resultando em formação de picos e vales mais acentuados.

Os CVs são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Análise do coeficiente de variação dos parâmetros de rugosidade dos ensaios experimentais de variação da corrente elétrica da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato

Níveis das Variáveis Independentes	**NH_4Cl**				**KCl**			
	Ra	Rt	Rq	Rz	Ra	Rt	Rq	Rz
Nível - α	21,5 %	17,2 %	21,3 %	18,0 %	33,3 %	25,5 %	30,8 %	21,2 %
Nível - 1	3,9 %	15,7 %	4,5 %	6,1 %	26,6 %	18,1 %	26,1 %	20,6 %
Nível 0	27,6 %	20,7 %	25,2 %	18,5 %	17,9 %	17,8 %	18,8 %	23,2 %
Nível + 1	27,5 %	13,5 %	25,4 %	18,9 %	18,7 %	17,9 %	18,8 %	21,0 %
Nível + α	15 %	10,7 %	13,7 %	12,8 %	16,2 %	8,7 %	13,3 %	8,6 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise do CV (Tabela 4.11) reforça a interpretação de que a redução da rugosidade em correntes intermediárias resulta da transição entre regimes de nucleação e crescimento.

Para a solução com NH_4Cl, a corrente de 3 mA apresentou excelente reprodutibilidade para os parâmetros Ra (CV = 3,9 %) e Rq (CV = 4,5 %), indicando uma condição de alta precisão. Em contraste, as correntes de 2 mA, 4 mA e 5 mA mostraram variabilidade moderada a alta (CV > 20 %).

Para a solução com KCl, a variabilidade foi consistentemente maior nas menores corrente avaliadas (CV > 25 % para todos os parâmetros a 2 mA e 3 mA), mas melhorou significativamente em correntes maiores (5 mA e 6 mA). A corrente de 6 mA destacou-se pela baixa variabilidade para Rt (CV = 8,7 %) e Rz (CV = 8,6 %), sugerindo que correntes mais elevadas são necessárias para superar as barreiras energéticas impostas pela complexação e alcançar um processo mais estável.

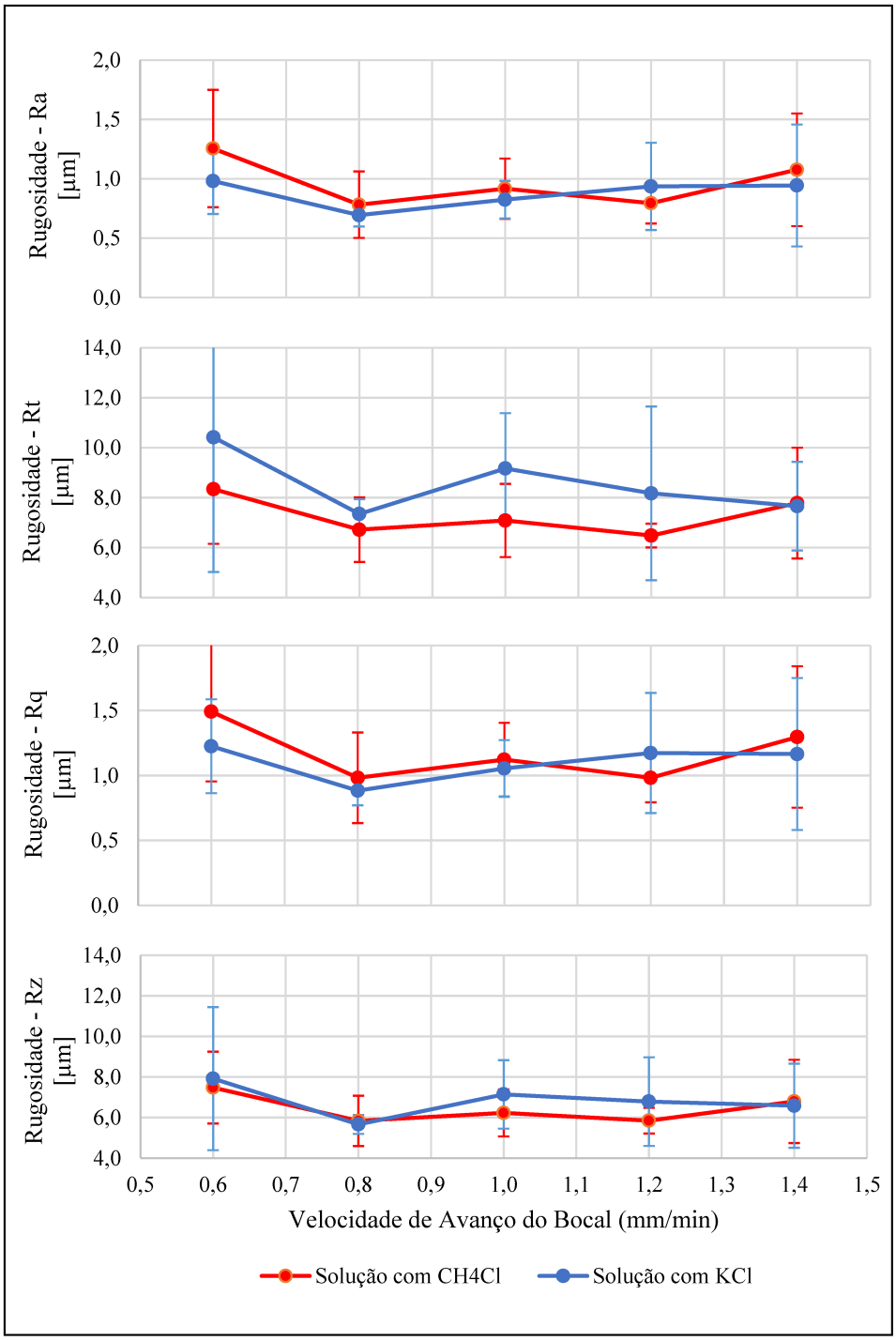
O comportamento extremo do Rt para KCl em 4 mA (12,6 μm) reforça o argumento de que a complexação com cloreto pode causar instabilidades locais na deposição.

4.4.3.2 Análise da Rugosidade em Função da Velocidade de Avanço do Bocal

A análise do efeito da velocidade de avanço do bocal na rugosidade dos depósitos evidenciou comportamentos distintos entre as soluções eletrolíticas, associados às condições de transporte de massa e à cinética de deposição.

Os resultados experimentais da influência da velocidade de avanço na rugosidade do depósito de cobre para as duas composições de solução eletrolítica implementadas são mostrados nos gráficos da Figura 4.21.

Figura 4.21 – Gráfico do comportamento da rugosidade em função da velocidade de avanço aplicada para duas composições de solução eletrolítica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a solução com NH_4Cl, o comportamento do Ra é máxima na menor velocidade de avanço do bocal avaliada (1,3 µm a 0,6 mm/min) e reduz para valores mínimos em velocidades de avanço intermediárias (0,8 µm em 0,8 mm/min a 1,2 mm/min). Este comportamento pode

ser explicado pelo tempo de residência do jato sobre cada ponto do substrato. Velocidades de avanço muito baixas permitem crescimento excessivo de grãos individuais, resultando em maior rugosidade, enquanto velocidades de avanço intermediárias proporcionam tempo suficiente para nucleação adequada sem permitir crescimento descontrolado.

Para a solução com KCl, o comportamento é diferente: o Ra mínimo ocorre na menor velocidade de avanço do bocal avaliada (0,9 μm em 0,6 mm/min) e permanece relativamente estável com o aumento da velocidade. Este comportamento sugere que a presença de complexos $CuCl^{+}$ requer maior tempo de residência para permitir a dissociação adequada e subsequente redução do cobre. Em velocidades de avanço maiores, a limitação cinética imposta pela complexação pode resultar em deposição incompleta ou formação de estruturas menos organizadas.

Para o Rt, a solução com NH_4Cl apresenta comportamento similar ao observado com o Ra, com valores máximos na menor velocidade de avanço do bocal avaliada (aproximadamente 8,2 μm a 0,6 mm/min) e mínimos em velocidades intermediárias (6,8 μm em 0,8 mm/min). A solução com KCl, por sua vez, exibe um padrão mais complexo, iniciando com valores elevados (10,5 μm a 0,6 mm/min) e mantendo-se relativamente estável em velocidades intermediárias antes de apresentar ligeiro aumento nas maiores velocidade de avanço avaliadas. O Rq segue tendência análoga ao Ra para ambas as soluções.

O Rz revela comportamentos distintos que corroboram as observações anteriores. Para a solução com NH_4Cl, observa-se uma redução significativa de 7,8 μm (0,6 mm/min) para aproximadamente 5,8 μm (0,8 mm/min), mantendo-se relativamente constante em velocidades de avanço superiores. Este comportamento sugere que o tempo de residência adequado em velocidades de avanço intermediárias permite a formação de uma superfície mais uniforme, com menor variação entre picos e vales. A solução com KCl apresenta comportamento mais estável ao longo de toda a faixa de velocidades de avanço, iniciando com 8,5 μm (0,6 mm/min) e mantendo valores entre 6,5 μm a 7,5 μm nas demais velocidades.

Os CVs dos parâmetros de rugosidade são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Análise do coeficiente de variação dos parâmetros de rugosidade dos ensaios experimentais da variação da velocidade de avanço do bocal da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato

Níveis das Variáveis Independentes	**NH_4Cl**				**KCl**			
	Ra	Rt	Rq	Rz	Ra	Rt	Rq	Rz
Nível - α	39,4 %	26,2 %	35,9 %	23,7 %	28,2 %	51,8 %	29,5 %	44,5 %
Nível - 1	35,8 %	19,2 %	35,4 %	21,2 %	14,0 %	8,0 %	12,8 %	8,3 %
Nível 0	27,6 %	20,7 %	25,2 %	18,6 %	19,1 %	24,2 %	20,7 %	23,6 %
Nível + 1	21,5 %	7,4 %	19,1 %	10,8 %	39,2 %	42,5 %	39,4 %	32,2 %
Nível + α	44,1 %	28,5 %	42,0 %	30,2 %	54,3 %	23,1 %	50,2 %	31,5 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

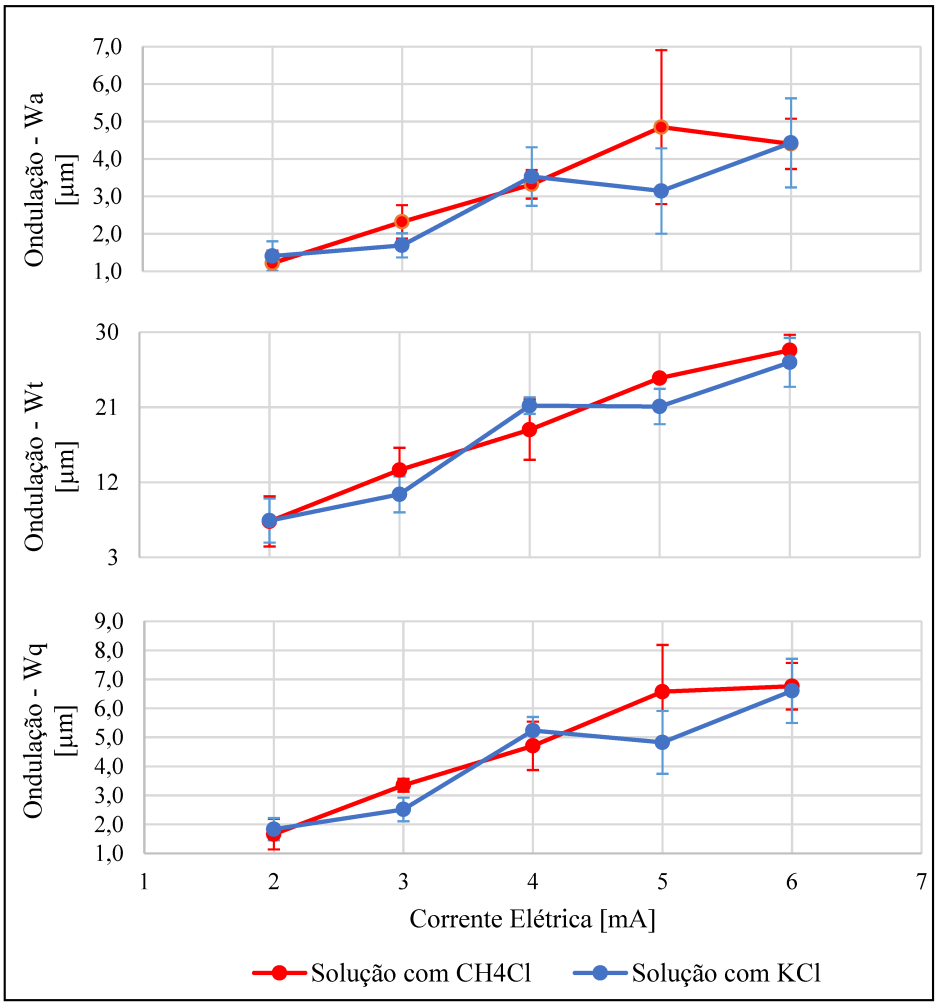
A análise do CV (Tabela 4.12) revela informações sobre a estabilidade do processo em relação à velocidade. Para a solução com NH_4Cl, a velocidade de 1,2 mm/min apresentou a melhor reprodutibilidade, especialmente para Rt (CV = 7,4 %) e Rz (CV = 10,8 %), ambos indicando baixa variabilidade. As velocidades extremas (0,6 e 1,4 mm/min) resultaram em alta variabilidade (CV > 30 % para a maioria dos parâmetros).

Para a solução com KCl, a velocidade de 0,8 mm/min foi a que apresentou excelente estabilidade, com todos os parâmetros de rugosidade exibindo baixa variabilidade (CV < 15 %). Em particular, Rt (CV = 8,0 %) e Rz (CV = 8,3 %) mostraram melhor precisão. Em contraste, as velocidades de 1,2 mm/min e 1,4 mm/min levaram a uma variabilidade muito alta (CV > 30 % para Ra, Rq e Rz), tornando essas condições menos previsíveis e robustas.

4.4.3.3 Análise da Ondulação em Função da Corrente Elétrica

Os resultados de ondulação apresentam comportamentos fundamentalmente diferentes dos observados para rugosidade, evidenciando que estes parâmetros são controlados por mecanismos físicos distintos. O comportamento dos parâmetros de ondulação do depósito de cobre em função da corrente elétrica é mostrado nos gráficos da Figura 4.22.

Figura 4.22 – Gráfico do comportamento da ondulação em função da corrente elétrica aplicada para duas composições de solução eletrolítica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

Enquanto a rugosidade diminui em correntes elétricas intermediárias, observou-se que a ondulação aumenta consistentemente com a corrente elétrica para ambas as soluções. A ondulação está relacionada a fenômenos macroscópicos como distribuição de corrente elétrica, efeitos hidrodinâmicos e instabilidades térmicas, enquanto a rugosidade é controlada por processos microscópicos de nucleação e crescimento cristalino. O aumento da ondulação com a corrente elétrica está associado a não-uniformidades na distribuição da densidade de corrente, discutido anteriormente (tópico 4.3.5) e, também, pode ser atribuído a outros fatores como: (1) maior aquecimento local devido ao efeito Joule, (2) instabilidades eletroquímicas na interface e (3) possível evolução de gases em correntes elétricas altas (6 mA).

Para a ondulação média aritmética (Wa), observou-se crescimento sistemático de 1,4 µm para 4,3 µm quando a corrente elétrica aumenta de 2 mA para 6 mA. O comportamento

do NH_4Cl mostra crescimento mais acentuado nas menores corrente elétricas avaliadas (64 % de aumento de 2 mA para 3 mA), enquanto o KCl apresenta crescimento mais linear e controlado. Esta diferença pode ser explicada pela maior estabilidade eletroquímica do íon K^+ comparado ao NH_4^+, que pode sofrer decomposição em correntes mais altas segundo a reação: $NH_4^+ + e^- \rightarrow NH_3 + ½H_2$.

A altura total do perfil da ondulação (Wt) apresenta crescimento ainda mais pronunciado, atingindo valores de 27,0 μm para ambas as soluções em 6 mA. Este comportamento indica que correntes elétricas altas promovem formação de estruturas com variações topográficas significativas.

O parâmetro de ondulação média quadrática (Wq) segue tendência praticamente idêntica ao Wa para ambas as soluções.

Os CVs dos parâmetros de ondulação são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Análise do coeficiente de variação dos parâmetros de rugosidade dos ensaios experimentais da variação da corrente elétrica da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato

Níveis das Variáveis Independentes	**NH_4Cl**			**KCl**		
	Wa	Wt	Wq	Wa	Wt	Wq
Nível - α	27,9 %	41,2 %	31,6 %	27,9 %	35,8 %	21,0 %
Nível - 1	19,2 %	19,8 %	6,6 %	19,1 %	20,5 %	16,3 %
Nível 0	11,5 %	19,7 %	17,7 %	22,2 %	4,7 %	8,9 %
Nível + 1	42,4 %	1,2 %	24,5 %	36,2 %	10,1 %	22,4 %
Nível + α	15,3 %	6,7 %	11,8 %	26,8 %	11,1 %	16,8 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

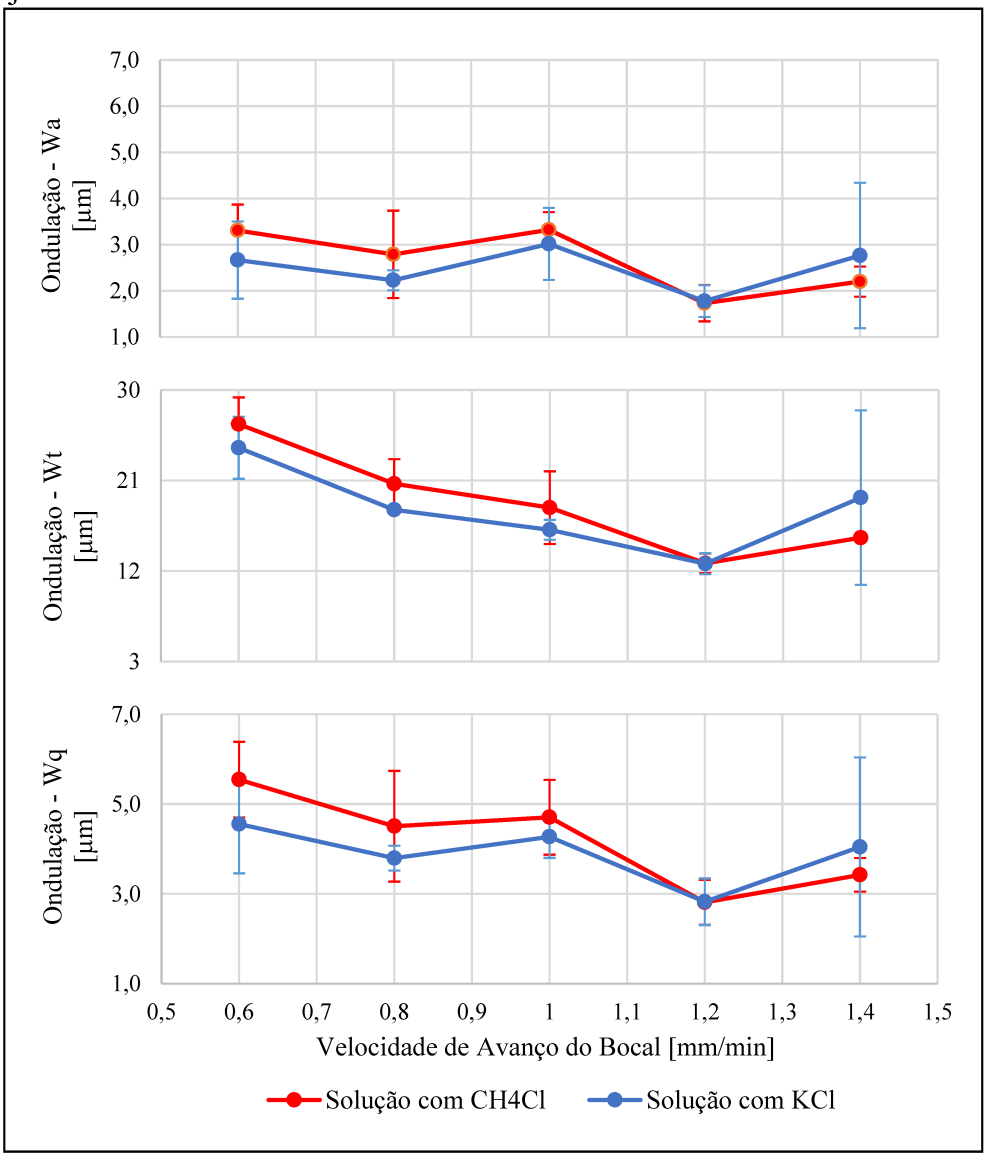
A análise do CV (Tabela 4.13) revela que a solução com NH_4Cl, a corrente de 5 mA apresentou variabilidade extremamente baixa para Wt (CV = 1,2 %), indicando reprodutibilidade excepcional neste parâmetro, embora Wa tenha mostrado alta variabilidade (CV = 42,4 %). A corrente de 3 mA também demonstrou baixa variabilidade para Wq (CV = 6,6 %).

Para a solução com KCl, a corrente de 4 mA destacou-se pela excelente estabilidade em Wt (CV = 4,7 %) e Wq (CV = 8,9 %), indicando que esta condição oferece alta reprodutibilidade para os parâmetros de ondulação. A corrente de 6 mA também apresentou boa estabilidade (CV < 17 % para todos os parâmetros).

4.4.3.4 Análise da Ondulação em Função da Velocidade de Avanço do Bocal

Os resultados experimentais da influência da velocidade de avanço do bocal na ondulação do depósito de cobre são mostrados nos gráficos da Figura 4.23.

Figura 4.23 – Gráfico do comportamento da ondulação em função da velocidade de avanço do bocal aplicada para duas composições de solução eletrolítica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento decrescente da ondulação média aritmética (Wa) com o aumento da velocidade de avanço do bocal (de ~3,2 µm em 0,6 mm/min para ~1,8 µm em 1,2 mm/min) confirma a natureza hidrodinâmica deste parâmetro. As velocidades de avanço do bocal maiores

analisadas proporcionaram melhor renovação da solução eletrolítica, reduzindo as instabilidades térmicas locais na interface eletrodo-eletrólito e minimizando o acúmulo de subprodutos (ex.: gás hidrogênio, gás cloro, complexos intermediários) de reação eletrolítica na interface que atrapalha a deposição uniforme.

O parâmetro de ondulação média quadrática (Wq) e a altura total do perfil da ondulação (Wt) seguem tendência praticamente idêntica ao Wa para ambas as soluções.

Os CVs dos parâmetros de ondulação são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Análise do coeficiente de variação dos parâmetros de rugosidade dos ensaios experimentais da variação da velocidade de avanço do bocal da etapa 2 de manufatura aditiva eletroquímica por jato

Níveis das Variáveis Independentes	**NH_4Cl**			**KCl**		
	Wa	Wt	Wq	Wa	Wt	Wq
Nível - α	16,9 %	9,9 %	15,2 %	31,4 %	12,7 %	24,1 %
Nível - 1	33,9 %	11,8 %	27,4 %	9,7 %	1,8 %	7,2 %
Nível 0	11,5 %	19,7 %	17,7 %	25,9 %	6,1 %	11,0 %
Nível + 1	22,8 %	7,7 %	17,8 %	19,4 %	8,2 %	18,4 %
Nível + α	14,8 %	2,3 %	10,9 %	56,9 %	45,0 %	49,3 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise do CV (Tabela 4.14) mostra que, para a solução com NH_4Cl, a velocidade de 1,4 mm/min apresentou excelente reprodutibilidade para Wt (CV = 2,3 %), enquanto a velocidade de 0,6 mm/min também mostrou baixa variabilidade para Wt (CV = 9,9 %).

Para a solução com KCl, a velocidade de 0,8 mm/min destacou-se pela estabilidade excepcional em todos os parâmetros de ondulação, com Wt (CV = 1,8 %) e Wq (CV = 7,2 %) apresentando variabilidade muito baixa. Esta condição representa uma janela operacional altamente reprodutível. Em contraste, a velocidade de 1,4 mm/min resultou em alta variabilidade para todos os parâmetros (CV > 45 %), tornando esta condição inadequada para aplicações que requerem alta precisão.

A condição ideal de velocidade de avanço de 1,2 mm/min minimizou tanto rugosidade quanto ondulação, representando um compromisso entre tempo de residência suficiente para deposição adequada e renovação eficiente da solução. Esta convergência sugere que existe uma janela operacional ideal onde os mecanismos microscópicos (nucleação/crescimento) e macroscópicos (hidrodinâmica/distribuição de corrente) operam em conformidade para obter depósitos mais homogêneos (minimizando rugosidade e ondulação).

4.4.4 Comparação entre Composições de Eletrólito

A composição da solução eletrolítica é um fator determinante na qualidade e eficiência da eletrodeposição de cobre. Diante da ampla variedade de formulações descritas na literatura científica e da fase inicial de pesquisa do nosso grupo nesta área, optou-se por adotar como ponto de partida um protocolo experimental (documento não publicado) fornecido pelo Prof. Almir Spinelli do Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Apesar de resultados não publicados pelo GEPEEA, foi desenvolvido um sistema de DEJet com capacidade de fabricação de objetos 3D com bom acabamento superficial. A formulação empregada pelo grupo, segundo o protocolo experimental, consistia em uma solução equimolar de sulfato de cobre (II) e cloreto de amônio (0,3 mol/L), com eletrólito de suporte de tartarato de sódio e potássio.

Apesar da base teórica, a implementação prática desta solução encontrou desafios, como baixa reprodutibilidade devido a problemas de solubilidade dos reagentes. Tal fato motivou a modificação da formulação, mantendo, no entanto, conceitos validados pela literatura. A concentração de 0,3 mol/L do soluto, por exemplo, é amplamente utilizada para eletrodeposição de cobre, como apontam Paunovic; Schlesinger (2010). O uso de cloreto de amônio (NH_4Cl) também é justificado, pois, segundo Pinto *et al.* (2020), este aditivo refina a microestrutura do cobre, resultando em um depósito com grãos menores e dureza elevada.

Um desafio adicional para essa formulação da solução eletrolítica surgiu durante os ensaios: a alta reatividade da solução com os componentes metálicos do sistema experimental, o que levou a vazamentos e danos aos equipamentos. Para mitigar esse problema, foi proposta a substituição do cloreto de amônio por cloreto de potássio (KCl). A análise comparativa subsequente confirmou que a natureza dos íons na solução é crucial, influenciando diretamente mecanismos como o transporte de massa e a cinética de nucleação. A comparação entre os efeitos do NH_4Cl e do KCl, portanto, forneceu entendimentos valiosos sobre como as propriedades físico-químicas dos cátions (NH_4^+ e K^+) modulam o desempenho do processo de eletrodeposição.

A análise do desempenho das duas soluções testadas com relação à eficiência de corrente de deposição mostrou que, na menor corrente elétrica analisada (2 mA), a solução com KCl apresentou desempenho superior, atingindo uma eficiência aproximadamente 30 % maior do que a solução com NH_4Cl. Este resultado pode ser explicado pela maior condutividade iônica e pela mobilidade relativamente elevada do cátion K^+, que favorecem uma distribuição mais

uniforme do campo elétrico na interface eletrodo-eletrólito, reduzindo perdas energéticas e aumentando a taxa de deposição útil.

Quando a corrente elétrica é intermediária (3 mA e 4 mA), ocorreu uma convergência entre as duas soluções: ambas apresentam eficiência em torno de 40 % a 45 % em 3 mA e 30 % em 4 mA. Essa aproximação sugere que, nessa faixa operacional, os efeitos específicos dos íons suporte se tornam menos relevantes, possivelmente porque limitações de transporte de massa passam a predominar no processo.

Nas maiores correntes elétricas analisadas (5 mA e 6 mA), a solução com KCl mantém uma ligeira vantagem, destacando-se especialmente em 5 mA, com 37 % de eficiência, em comparação aos 25 % do NH_4Cl. Acredita-se que essa diferença esteja relacionada à maior estabilidade da solução com KCl, que apresenta menor tendência à formação de complexos indesejados e reações secundárias em condições de elevada densidade de corrente.

A discrepância entre o comportamento das soluções pode ser compreendida ao analisar as propriedades dos íons constituintes. O íon amônio (NH_4^+) apresenta características peculiares, como ligações N–H polarizadas que permitem interações por ligações de hidrogênio. Essa propriedade pode modificar a estrutura da dupla camada elétrica, influenciando a nucleação e favorecendo depósitos com grãos menores e mais homogêneos. Além disso, o NH_4^+ atua como um complexante fraco de Cu^{2+}, o que contribui para uma deposição mais previsível em baixas velocidades de avanço.

O íon potássio (K^+), por outro lado, é um cátion metálico alcalino com raio iônico grande (1,38 Å) e baixa densidade de carga, favorecendo sua mobilidade em solução e reduzindo a tendência de formar pares iônicos ou complexos. Essa característica promove uma condutividade iônica estável e uma distribuição mais uniforme do campo elétrico, aumentando a eficiência principalmente em altas velocidades de avanço e correntes elétricas.

Analisando da perspectiva do efeito da velocidade de avanço do bocal, a solução com NH_4Cl apresentou comportamento decrescente: em baixas velocidades, o maior tempo de residência favorece maior deposição; já em altas velocidades, a menor exposição reduz a deposição, comportamento típico previsto pela Lei de Faraday. Entretanto, a solução com KCl apresentou comportamento crescente: nas baixas velocidades avaliadas, há indícios de limitação por transporte de massa; entretanto, nas altas velocidades avaliadas, a melhor renovação da solução na interface aumenta a eficiência.

Essas diferenças no comportamento de cada solução podem ser atribuídas a: (1) propriedades físico-químicas distintas dos íons K^+ e NH_4^+, como mobilidade iônica e condutividade; (2) mecanismos de complexação com íons Cu^{2+}, mais relevantes no caso do

NH_4Cl; (3) variações na estrutura da dupla camada elétrica, influenciadas pela natureza dos cátions; (4) adsorção específica dos íons na superfície de cobre, que altera a cinética da redução.

Logo, a análise comparativa evidencia que a solução com KCl apresenta melhor desempenho em baixas e altas correntes elétricas, enquanto a solução com NH_4Cl demonstra vantagens em baixas velocidades de avanço, com maior previsibilidade e menor variabilidade nos resultados. Essa distinção reforça a importância de considerar não somente a corrente elétrica, mas também a velocidade de avanço e as propriedades físico-químicas dos íons suporte, ao identificar condições ideais do processo de eletrodeposição de cobre.

Além da eficiência, as soluções apresentam comportamentos distintos quanto à morfologia dos depósitos. A solução de NH_4Cl tende a gerar camadas mais uniformes, com menor rugosidade média aritmética em todas as condições, especialmente em correntes próximas a 3 mA e velocidades de avanço entre 0,8 mm/min e 1,2 mm/min, onde se obtém $Ra \approx 0{,}6\ \mu m$. Esse desempenho pode ser atribuído ao papel do NH_4^+ como agente nivelador, promovendo nucleação homogênea através de sua capacidade de formar ligações de hidrogênio e atuar como complexante fraco. Entretanto, o NH_4Cl apresenta maior crescimento de ondulação em correntes elétricas baixas, indicando sensibilidade a variações na corrente elétrica.

Por outro lado, a solução com KCl exibe maior rugosidade em condições extremas, tanto em baixas quanto em altas correntes elétricas, e maior variabilidade nos resultados. Isso pode estar associado à formação de complexos $CuCl^+$ e $CuCl_2$, que modificam o potencial de redução do cobre e afetam a cinética de nucleação, tornando o comportamento menos previsível.

Com relação à ondulação, o NH_4Cl apresenta um incremento mais pronunciado em baixas correntes elétricas, com aumento de 64 % ao passar de 2 mA para 3 mA, ao passo que o KCl exibe um crescimento mais uniforme e estável.

Em síntese, enquanto o NH_4Cl se destaca pela estabilidade, previsibilidade e formação de depósitos mais homogêneos, o KCl apresenta vantagens em condições de correntes baixas e velocidades elevadas, embora com maior variabilidade nos resultados.

4.5 ENSAIOS EXPERIMENTAIS — ETAPA 3

Durante as etapas 1 e 2 dos ensaios experimentais, notou-se que a velocidade de avanço do bocal e a corrente elétrica não atuam isoladamente, mas sim de maneira interligada, onde o efeito de uma variável depende diretamente do nível da outra. Por exemplo, uma corrente elétrica mais alta (que acelera a deposição) só é eficaz se a velocidade do bocal também for

ajustada para renovar os íons de cobre na mesma proporção. Em função dessa interdependência, tornou-se evidente que analisar cada variável levaria separadamente a conclusões incompletas. Assim, uma nova etapa de ensaios foi proposta para avaliar ambas as variáveis em associação, buscando entender como a combinação de seus valores influencia o resultado final e permite um controle mais preciso e eficiente do processo de deposição.

4.5.1 Adaptação do Aparato Experimental para Mitigação da Propagação de Erros

Visando aprimorar a precisão e a repetibilidade dos ensaios de eletrodeposição, uma série de modificações foi implementada no aparato experimental para a realização dos ensaios da etapa 3. As otimizações focaram em corrigir fontes de erro identificadas em etapas anteriores, relacionadas ao desgaste de componentes, instabilidade de conexões e falta de padronização.

4.5.1.1 Substituição do Eletrodo Anódico

O ânodo original, uma agulha de aço inoxidável AISI 316L, apresentou um desgaste significativo, sendo consumido ao longo das eletrodeposições. Este fenômeno gerava dois problemas críticos: variação da distância entre eletrodos, o consumo do ânodo alterava a geometria do sistema, impactando a distribuição do campo elétrico e a uniformidade do depósito; e contaminação da solução eletrolítica, a dissolução do aço inoxidável liberava íons (como ferro, cromo e níquel) na solução eletrolítica, que atuavam como impurezas, podendo interferir negativamente na cinética de nucleação e crescimento do cobre.

Para sanar essa deficiência, o ânodo foi substituído por um fio de cobre de alta pureza, inserido internamente no módulo de eletrodeposição. O uso de um ânodo de cobre em um banho de cobre cria um sistema anódico ativo (ou de sacrifício), onde a dissolução do ânodo repõe os íons de cobre consumidos no cátodo, mantendo a concentração do eletrólito estável e eliminando a contaminação por metais estranhos.

4.5.1.2 Redesenho do Módulo de Eletrodeposição e Conexões

O módulo de eletrodeposição, cuja estrutura foi adaptada a partir de uma seringa hipodérmica de 3 mL, foi reprojetado a fim de aumentar a confiabilidade das conexões hidráulicas e estabilidade das conexões elétricas.

Para a estrutura do módulo de eletrodeposição, manteve-se o emprego de uma seringa hipodérmica, no entanto, empregou uma seringa menor de 1 mL. A luva que acopla a mangueira siliconada da bomba peristáltica à seringa foi redesenhada com um tubo de saída integrado, que permite a conexão direta da mangueira ao módulo de eletrodeposição, proporcionando melhoria na vedação para prevenir vazamentos que ocorriam anteriormente.

O contato elétrico, antes realizado com uma garra de jacaré, era uma fonte de instabilidade da conexão elétrica. O contato acidental da garra jacaré com a solução eletrolítica causava oxidação e deposição de cobre, resultando em mau contato elétrico. Para isolar o contato elétrico dos eletrodos, sugeriu-se adotar um conector do tipo borne, que assegura um ponto de contato fixo, robusto e eletricamente isolado.

4.5.1.3 Padronização da Distância Entre Eletrodos e Nivelamento do Substrato

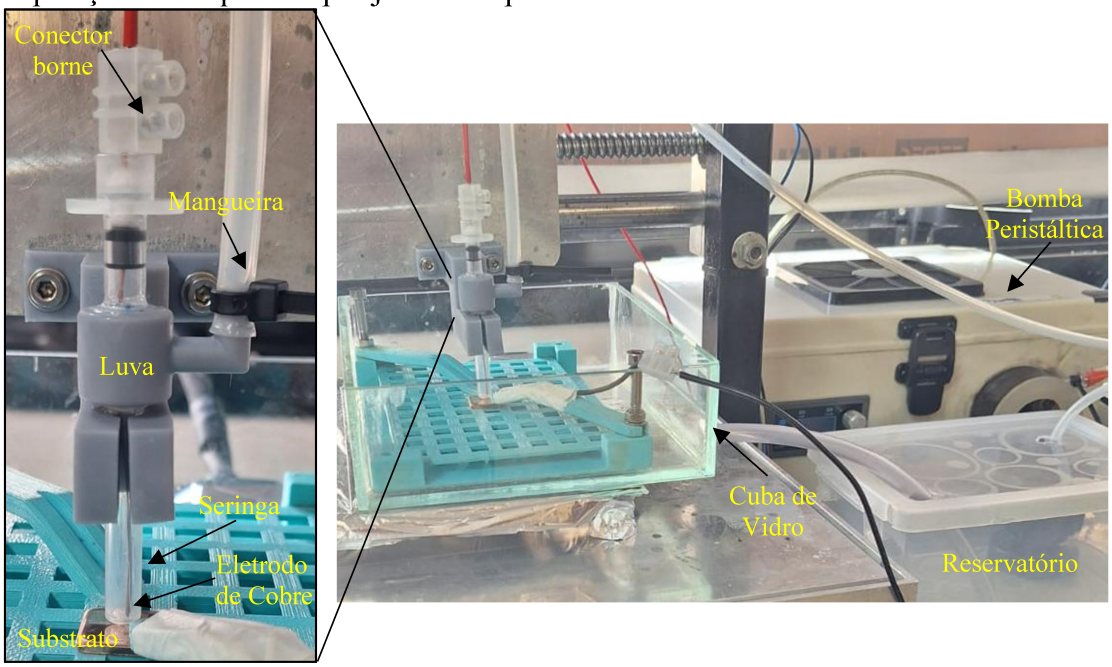
Com as mudanças no módulo, novos procedimentos de padronização foram necessários.

Para garantir uma distância consistente de 0,5 mm entre o bocal do módulo de eletrodeposição e o substrato, utilizou-se um gabarito de aço inoxidável com espessura aferida. O gabarito é inserido durante a montagem e removido antes do início do experimento, fixando o espaçamento de forma mais precisa.

Variações na planicidade do substrato condutor podem causar uma distribuição de corrente não uniforme, por propiciar variações da distância entre eletrodos. Para mitigar este erro, foi implementado um procedimento de nivelamento com o uso de um apalpador de precisão (marca Mitutoyo, modelo 99MAG023M3, com faixa de medição de 0,8 mm e resolução de 0,005 mm) e uma mesa de nivelamento na qual a cuba com a plataforma de construção é fixada. Este procedimento garante que a superfície do substrato esteja perfeitamente paralela ao plano do eletrodo.

A montagem final do módulo de eletrodeposição modificado, bem como todo o sistema de DEJet, é mostrada na Figura 4.24.

Figura 4.24 – Aparato experimental para ensaios experimentais do sistema de deposição eletroquímica por jato na etapa 3

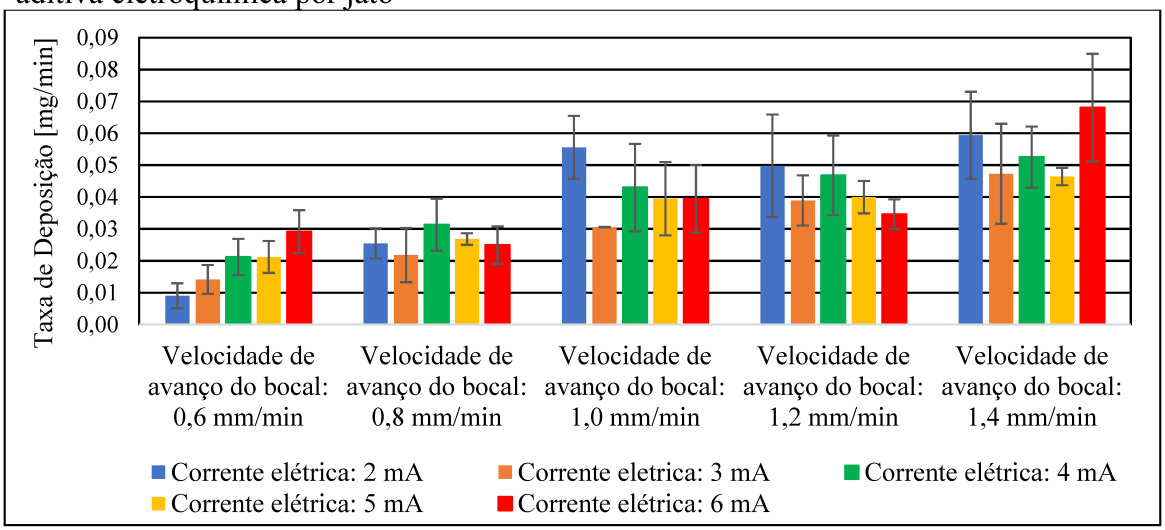


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.2 Taxa de Deposição

Os resultados experimentais evidenciaram o comportamento da taxa de deposição em função da corrente elétrica (2 mA a 6 mA) e da velocidade de avanço do bocal (0,6 mm/min a 1,4 mm/min) de forma combinada, esse comportamento é mostrado na Figura 4.25.

Figura 4.25 – Gráfico de análise comparativa da taxa de deposição, influência da velocidade de avanço e da corrente elétrica combinadas no processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da taxa de deposição evidenciou uma clara tendência de aumento com o incremento tanto da velocidade de avanço do bocal quanto da corrente elétrica. Esse comportamento está em consonância com a Lei de Faraday da eletrólise, segundo a qual a massa depositada em um eletrodo é diretamente proporcional à carga elétrica transferida pelo eletrólito. Nesse sentido, maior corrente elétrica promove um fluxo intensificado de elétrons por unidade de tempo, favorecendo as reações de redução catódica e resultando em maior massa de cobre depositada por minuto.

Os resultados confirmaram que, para uma mesma velocidade de avanço, as correntes elétricas maiores avaliadas (5 mA e 6 mA) geram taxas de deposição significativamente superior. O valor máximo registrado, aproximadamente 0,068 mg/min, foi obtido na condição de maior corrente (6 mA) combinada à maior velocidade de avanço (1,4 mm/min). Essa condição sugere uma maior eficiência do processo, uma vez que a renovação contínua do eletrólito no ponto de impacto do jato minimiza os efeitos de depleção iônica, permitindo um suprimento estável de espécies metálicas para a deposição. Tal observação está alinhada a estudos prévios em DEJet (Jiang *et al.*, 2021), que reportam que o escoamento forçado do eletrólito viabiliza o uso de densidades de corrente muito mais elevadas do que na eletrodeposição convencional.

Entretanto, a relação entre corrente elétrica e velocidade de avanço não apresenta comportamento linear em todo o intervalo de operação. Em baixas velocidades de avanço (0,6 mm/min), a taxa de deposição permanece reduzida, variando de 0,008 mg/min a 0,029 mg/min, independentemente da corrente elétrica aplicada. Esse resultado indica que o tempo prolongado de permanência do jato sobre a superfície não necessariamente se traduz em maior deposição de massa, mas pode induzir a um crescimento mais localizado e vertical, reduzindo a taxa efetiva de deposição ao longo da linha de avanço. Além disso, a baixa taxa de renovação do eletrólito nessa condição pode intensificar limitações difusivas e dificultar a remoção de subprodutos da reação, como bolhas de hidrogênio, comprometendo a eficiência do processo.

Outro aspecto relevante refere-se à variabilidade experimental observada, evidenciada pelas barras de desvio padrão associadas aos dados. Essa dispersão pode ser atribuída a instabilidades inerentes ao sistema, como flutuações no fluxo do jato, variações na concentração local da solução eletrolítica e heterogeneidades na superfície do substrato. Esses fatores reforçam a necessidade de otimização dos parâmetros operacionais e do controle rigoroso das condições experimentais, de modo a garantir maior reprodutibilidade e estabilidade no processo de deposição eletroquímica por jato.

A análise do coeficiente de variação (CV) revela janelas operacionais de alta estabilidade. A condição de 3 mA e 1,0 mm/min apresentou uma reprodutibilidade excepcional, com um CV de somente 0,33 %. Outras condições de alta estabilidade (CV < 15 %) incluem 5 mA e 0,8 mm/min (CV = 6,72 %), 5 mA e 1,4 mm/min (CV = 5,82 %), e 6 mA e 1,2 mm/min (CV = 13,58 %) que mostram melhorias do processo em relação às etapas anteriores. Em contrapartida, condições como 2 mA e 0,6 mm/min (CV = 43,33 %) e 3 mA e 0,8 mm/min (CV = 38,99 %) mostraram alta variabilidade, indicando instabilidade do processo nesses regimes e tornando-os inadequados para aplicações que exigem precisão.

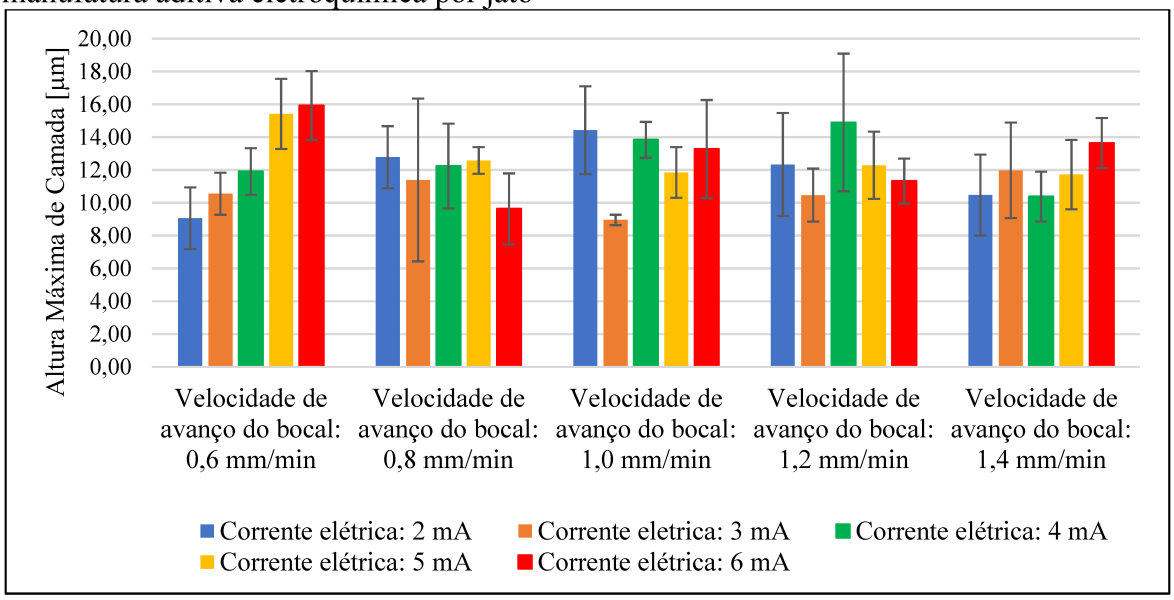
4.5.3 Morfologia da Superfície

A análise da influência combinada da velocidade de avanço do bocal e da corrente elétrica evidenciou impactos significativos na morfologia dos depósitos de cobre. A avaliação da morfologia foi conduzida a partir de variáveis dependentes: a altura máxima da camada de deposição, a rugosidade e a ondulação da superfície, complementadas pela interpretação qualitativa das micrografias obtidas por MEV. Essa abordagem permitiu correlacionar os parâmetros de processamento com as características morfológicas resultantes, fornecendo subsídios para compreender os mecanismos que governam a deposição eletroquímica sob diferentes condições operacionais.

4.5.3.1 Análise da Altura Máxima da Camada de Deposição

O resultado da altura máxima da camada de depósito de cobre medida para as variáveis independentes — velocidade de avanço do bocal e corrente elétrica — combinadas é mostrado no gráfico da Figura 4.26.

Figura 4.26 – Gráfico de análise comparativa da altura da camada do depósito de cobre, influência da velocidade de avanço e da corrente elétrica combinadas no processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da altura máxima de camada revela um comportamento mais complexo e irregular em comparação com a taxa de deposição, sem que se observe uma tendência linear clara em função da corrente elétrica ou da velocidade de avanço do bocal. Esse resultado indica que a altura máxima da camada é determinada por um equilíbrio delicado entre a taxa de deposição localizada, a geometria do depósito e a interação entre a distribuição do campo elétrico e a hidrodinâmica do jato.

Na condição de menor velocidade de avanço avaliada (0,6 mm/min), os valores de altura variaram de 8 µm a 16 µm em função da corrente elétrica, sugerindo que o tempo prolongado de exposição favorece o crescimento vertical e concentrado da camada. Esse efeito se confirma pela maior altura registrada (~16 µm), obtida na condição de 6 mA e velocidade de avanço de 0,6 mm/min, a qual, entretanto, não correspondeu ao maior valor de taxa de deposição de massa. Isso sugere que, em baixas velocidades de avanço do bocal, a deposição tende a se concentrar em regiões mais restritas, resultando em camadas mais altas, mas potencialmente mais estreitas. Em contrapartida, à medida que a velocidade de avanço aumenta, o tempo de interação entre o jato e o substrato diminui, favorecendo o espalhamento do material ao longo da trajetória, reduzindo a altura, mas aumentando a largura da camada.

Outro aspecto relevante é o desempenho da corrente elétrica de 4 mA, que apresentou resultado consistente em diferentes velocidades (1,0 mm/min e 1,2 mm/min, com valores próximos a 14 µm e 15 µm). Esse comportamento sugere a existência de uma condição

intermediária considerada mais estável para o processo, na qual a corrente elétrica é suficientemente elevada para assegurar uma deposição eficiente, mas não tão alta a ponto de promover crescimento irregular ou dendrítico. Estudos prévios em DEJet (Chen *et al.*, 2022a) demonstram que a distribuição de corrente elétrica sobre o substrato segue tipicamente um perfil Gaussiano, favorecendo o crescimento mais intenso no centro do jato. Nessas circunstâncias, condições de corrente elevada e baixa velocidade podem acentuar esse efeito, gerando picos localizados em vez de camadas planas e uniformes.

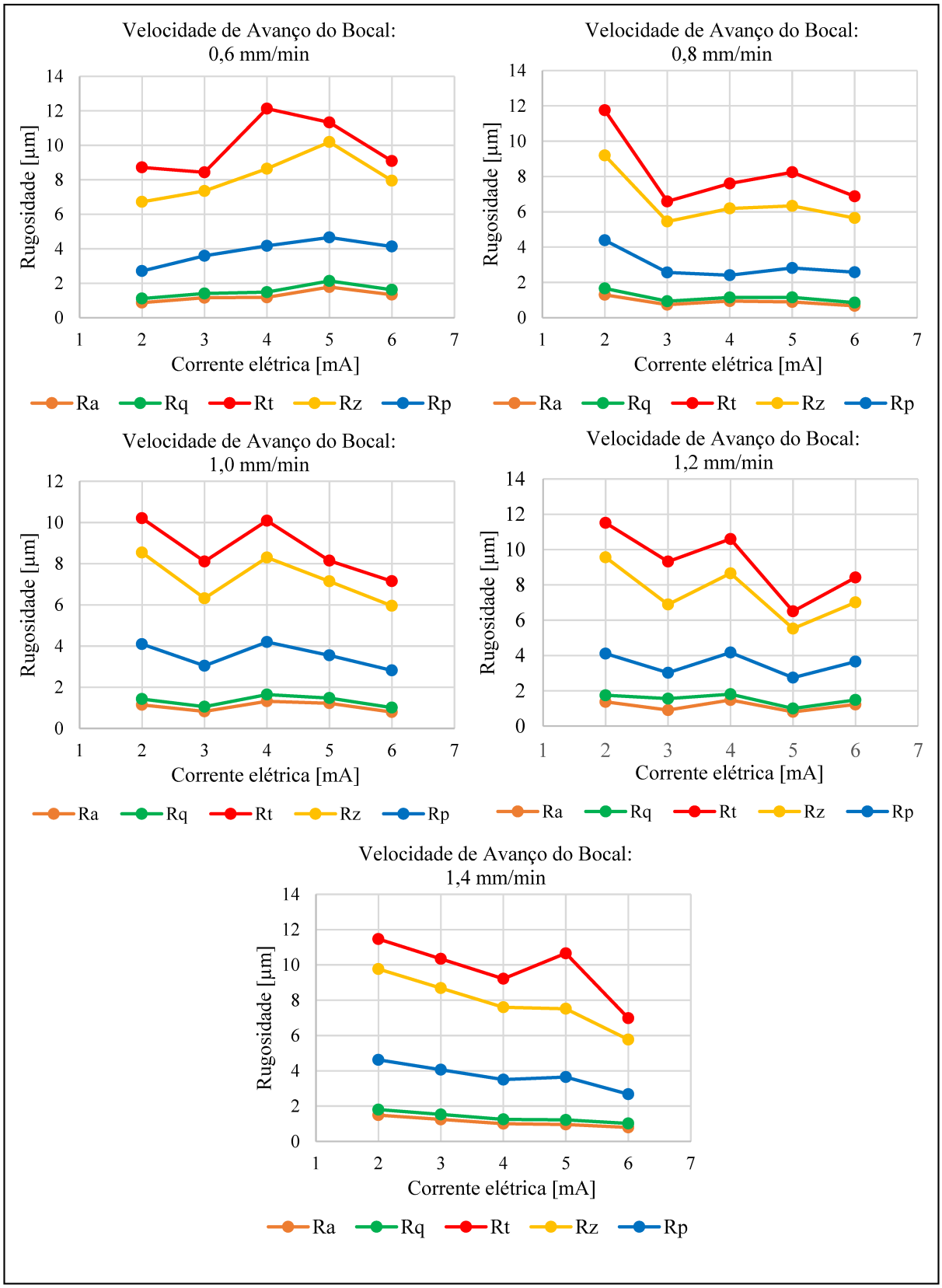
A irregularidade observada na altura máxima da camada, sobretudo na velocidade de avanço de 1,4 mm/min, reforça a hipótese de que regimes de alta velocidade de avanço tornam o processo mais sensível à interação jato-substrato, aumentando a dificuldade de controle sobre a uniformidade da camada formada.

A análise de variabilidade destaca a condição de 3 mA e 1,0 mm/min como a de maior reprodutibilidade, com um CV de somente 3,55%. A condição de 5 mA e 0,8 mm/min (CV = 6,47%) também demonstrou excelente estabilidade. Por outro lado, a condição de 3 mA e 0,8 mm/min apresentou a maior instabilidade, com um CV de 43,58%, indicando que esta combinação de parâmetros leva a um crescimento de camada altamente imprevisível.

4.5.3.2 Análise da Rugosidade em Função da Corrente Elétrica

A análise dos resultados experimentais revelou comportamentos distintos dos parâmetros de rugosidade em resposta às variações da corrente elétrica, conforme evidenciado nos gráficos de tendência para cada velocidade de avanço do bocal investigada mostrados na Figura 4.27.

Figura 4.27 – Gráficos do comportamento da rugosidade em função da corrente elétrica aplicada e da velocidade de avanço do bocal na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.3.2.1 Desvio aritmético médio do perfil de rugosidade (Ra) e Desvio médio quadrático do perfil de rugosidade (Rq)

Os parâmetros Ra e Rq, que representam respectivamente a rugosidade média aritmética e a rugosidade média quadrática, apresentaram comportamentos similares ao longo de todas as velocidades de avanço do bocal analisadas. Observou-se uma tendência geral de diminuição destes parâmetros com o aumento da corrente elétrica, particularmente evidente nas velocidades de 0,8 mm/min e 1,0 mm/min. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que o aumento da corrente elétrica promove uma nucleação mais uniforme e um crescimento cristalino mais controlado dos depósitos de cobre.

Para a velocidade de avanço de 0,6 mm/min, os valores de Ra variaram de aproximadamente 1,8 μm (corrente elétrica de 2 mA) para cerca de 1,3 μm (corrente elétrica de 6 mA), representando uma redução de aproximadamente 28 %. Esta redução significativa sugere que correntes elétricas mais elevadas favorecem a formação de superfícies mais lisas, possivelmente devido ao aumento da sobretensão de deposição, resultando em grãos menores e mais uniformes.

4.5.3.2.2 Altura total do perfil de rugosidade (Rt) e Altura máxima do perfil de rugosidade (Rz)

Os parâmetros Rt e Rz, que caracterizam respectivamente a rugosidade total do perfil e a altura média de cinco irregularidades, exibiram comportamentos mais complexos e dependentes da velocidade de avanço do bocal. Para velocidades menores analisadas (0,6 mm/min e 0,8 mm/min), observou-se uma tendência de redução destes parâmetros com o aumento da corrente elétrica, atingindo valores mínimos em correntes elétricas intermediárias (4 mA a 5 mA) antes de apresentar ligeiro aumento nas maiores correntes avaliadas. Este comportamento não-monotônico sugere a existência de uma janela operacional ideal, onde a combinação entre densidade de corrente elétrica e tempo de residência do eletrólito resulta em condições favoráveis para a deposição uniforme. Valores de Rt variaram de aproximadamente 12 μm (corrente elétrica de 2 mA, velocidade de avanço de 0,6 mm/min) para cerca de 7 μm (corrente elétrica de 6 mA, velocidade de avanço de 0,8 mm/min), indicando uma melhoria substancial na uniformidade da superfície.

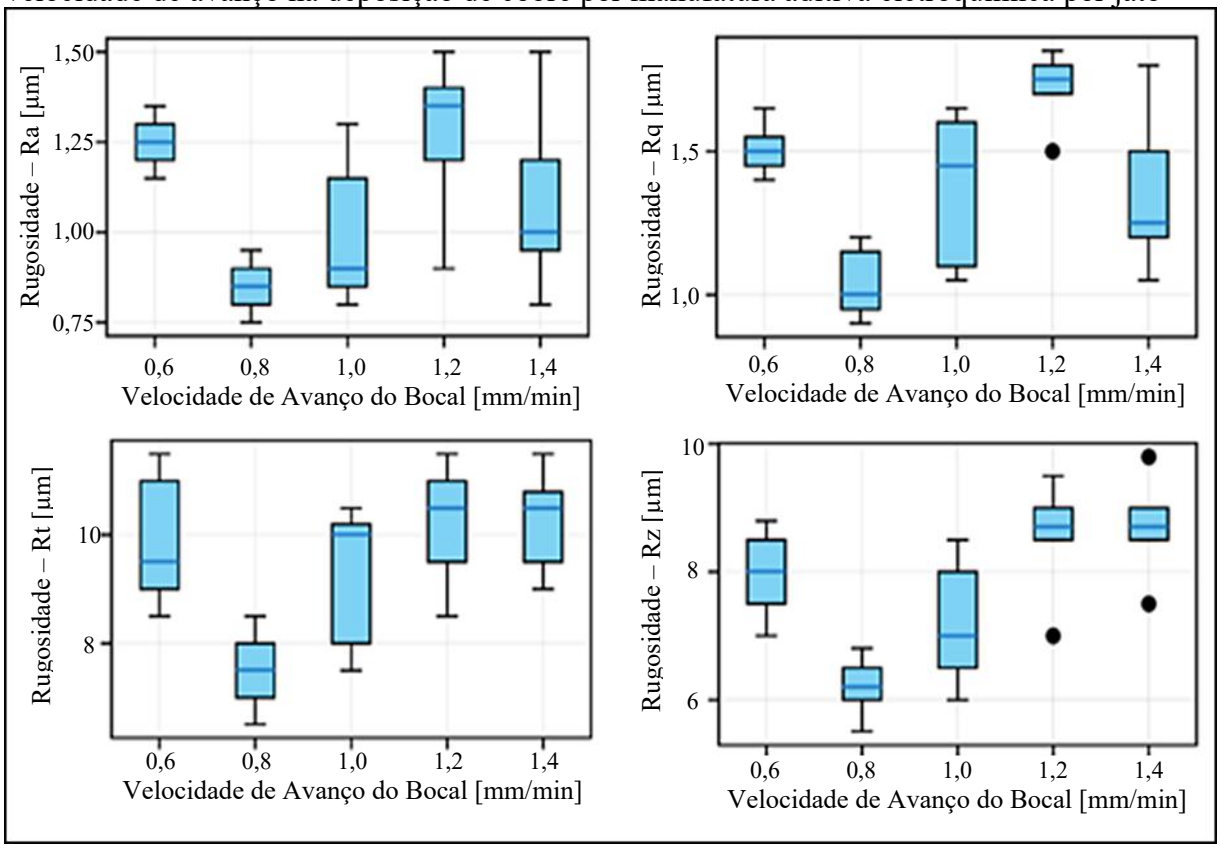
4.5.3.2.3 Altura máxima do pico do perfil de rugosidade (Rp)

O parâmetro Rp, que quantifica a altura máxima do perfil de rugosidade, apresentou comportamento similar aos parâmetros Ra e Rq, com tendência geral de diminuição com o aumento da corrente elétrica. Esta redução é particularmente pronunciada nas velocidades de avanço de 0,8 mm/min e 1,0 mm/min, onde se observou uma diminuição consistente dos valores de Rp de aproximadamente 4,5 µm para 3,0 µm com o aumento da corrente elétrica de 2 mA para 6 mA.

4.5.3.3 Análise da Rugosidade em Função da Velocidade de Avanço do Bocal

Gráficos com diagramas de caixas que mostram a distribuição dos dados de forma visual e compacta, analisando como a velocidade de avanço do bocal influencia diferentes parâmetros de rugosidade superficial, são mostrados na Figura 4.28

Figura 4.28 – Gráficos de diagrama de caixas do comportamento da rugosidade em função da velocidade de avanço na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise dos diagramas de caixas revelou que a velocidade de avanço do bocal exerce influência significativa na rugosidade superficial, embora de forma menos pronunciada que a corrente elétrica. Os resultados indicaram que a velocidade de avanço de 0,8 mm/min produziu superfícies com menor rugosidade.

4.5.3.3.1 Desvio aritmético médio do perfil de rugosidade (Ra) e Desvio médio quadrático do perfil de rugosidade (Rq)

Para os parâmetros Ra e Rq, observou-se que a velocidade de avanço de 0,8 mm/min resultou nos menores valores médios de rugosidade, com Ra médio de aproximadamente 0,9 μm e Rq médio de 1,1 μm. Este comportamento pode ser explicado pelo equilíbrio ideal entre o tempo de residência do eletrólito na região de deposição e a renovação da solução, favorecendo condições estáveis para a deposição eletroquímica.

A menor velocidade de avanço do bocal analisada (0,6 mm/min) resultou em maior rugosidade, isso ocorre porque o maior tempo de residência do fluxo de eletrólito em baixas velocidades de avanço favorece a ocorrência de sítios preferenciais de crescimento. Nesses locais, o acúmulo de produtos da reação eletroquímica atua como centros de nucleação irregulares, promovendo o início de camadas heterogêneas de material. Por outro lado, a maior velocidade de avanço analisada (1,4 mm/min) também levou a um aumento da rugosidade, sugerindo que o tempo de residência insuficiente também compromete a qualidade da deposição.

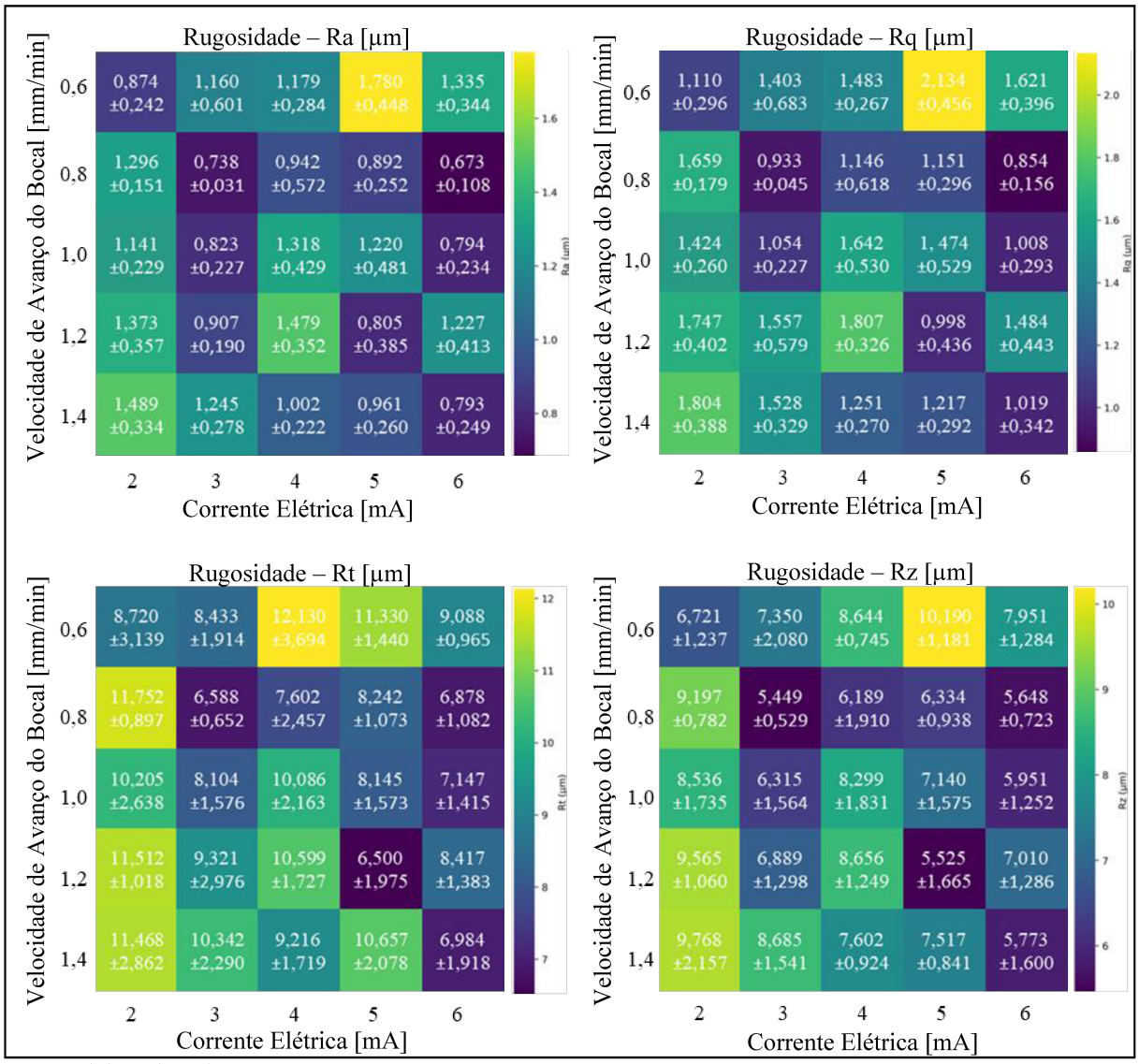
4.5.3.3.2 Altura total do perfil de rugosidade (Rt) e Altura máxima do perfil de rugosidade (Rz)

Os parâmetros Rt e Rz apresentaram comportamento similar, com valores mínimos observados na velocidade de 0,8 mm/min. A rugosidade total do perfil (Rt) variou de aproximadamente 11,5 μm (velocidade de avanço de 0,6 mm/min) para cerca de 8,0 μm (velocidade de avanço de 0,8 mm/min), representando uma melhoria de aproximadamente 30 % na uniformidade da superfície.

4.5.3.4 Análise das Superfícies de Resposta

As superfícies de resposta fornecem uma visão abrangente da interação entre velocidade de avanço e corrente elétrica na determinação da rugosidade superficial. Gráficos da superfície de resposta dos parâmetros de rugosidade em função da corrente elétrica e da velocidade de avanço são mostrados na Figura 4.29.

Figura 4.29 – Superfície de resposta mostrando a variação dos principais parâmetros de rugosidade em função da velocidade de avanço do bocal e da corrente elétrica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato



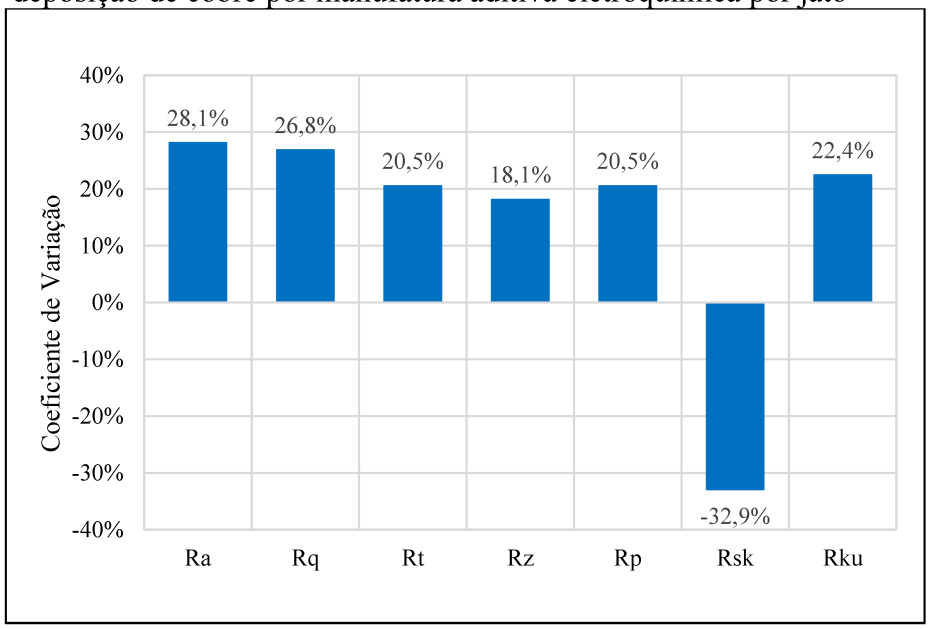
Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise das superfícies de resposta revelou que as condições ideais para minimização da rugosidade concentram-se na região de velocidades entre 0,8 mm/min e 1,0 mm/min e correntes entre 5 mA e 6 mA. Nestas condições, observaram-se:

- Ra mínimo: 0,673 ± 0,108 µm (velocidade: 0,8 mm/min, corrente: 6 mA)
- Rq mínimo: 0,854 ± 0,156 µm (velocidade: 0,8 mm/min, corrente: 6 mA)
- Rt mínimo: 6,500 ± 1,975 µm (velocidade: 1,2 mm/min, corrente: 5 mA)
- Rz mínimo: 5,449 ± 0,529 µm (velocidade: 0,8 mm/min, corrente: 3 mA)

Gráfico de coeficientes de variação dos parâmetros de rugosidade é mostrado na Figura 4.30. A avaliação deste gráfico revela aspectos importantes sobre a variabilidade experimental e estabilidade dos diferentes parâmetros de rugosidade.

Figura 4.30 – Gráfico da variabilidade dos parâmetros de rugosidade na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros Ra, Rq, Rt, Rz e Rp apresentaram coeficientes de variação entre 18,1 % e 28,1 %, indicando variabilidade moderada. Esta variabilidade reflete a sensibilidade do processo eletroquímico às flutuações nas condições locais de deposição.

O parâmetro Rsk (coeficiente de assimetria do perfil) apresentou coeficiente de variação negativo (-32,9 %), indicando que a maioria das superfícies apresenta assimetria negativa, característica de superfícies com vales mais profundos que picos altos. Este comportamento é consistente com o mecanismo de deposição eletroquímica, onde a nucleação preferencial em defeitos superficiais pode criar topografias assimétricas.

O parâmetro Rku (coeficiente de achatamento do perfil) apresentou coeficiente de variação de 22,4 %, indicando variabilidade moderada na distribuição das alturas da superfície.

A análise do coeficiente de variação (CV) para Ra revela que a condição de 3 mA e 0,8 mm/min foi excepcionalmente estável, com um CV de apenas 4,23 %. Outras condições de boa reprodutibilidade (CV < 20 %) incluem 6 mA e 0,8 mm/min (CV = 16,06 %) e 3 mA e 1,4 mm/min (CV = 17,84 %). Em contraste, a condição de 4 mA e 0,8 mm/min mostrou-se extremamente instável, com um CV de 60,67 %, seguida por 3 mA e 0,6 mm/min (CV = 51,79 %). Os valores de CV indicam que as condições ideais de menor rugosidade média, também apresentam menor variabilidade experimental.

4.5.3.5 Análise da Ondulação

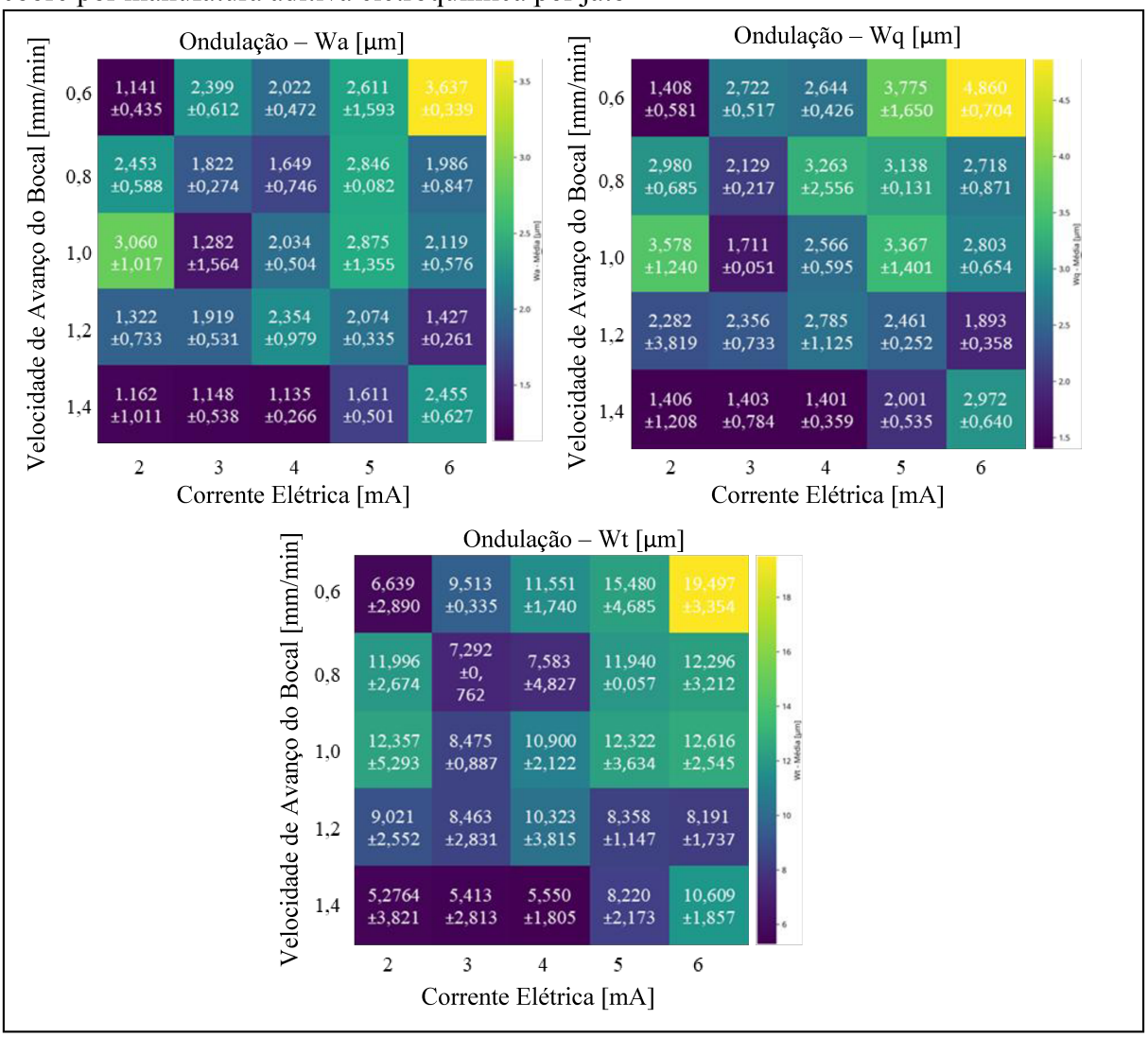
A análise dos dados de ondulação resultante revelou relações complexas entre os parâmetros de processo. Gráficos da superfície de resposta dos parâmetros de ondulação em função da corrente elétrica e da velocidade de avanço do bocal são mostrados na Figura 4.31.

O parâmetro de ondulação Wa, associado à amplitude média aritmética da ondulação, evidenciou uma forte dependência tanto da corrente elétrica quanto da velocidade de avanço. A análise dos dados mostrou que, embora haja algumas flutuações, a tendência geral, especialmente nas menores velocidades de avanço do bocal avaliadas (0,6 mm/min e 0,8 mm/min), o valor de Wa diminui à medida que a corrente elétrica aumenta. A ondulação média cai de aproximadamente 2,450 μm (a 2 mA) para 1,649 μm (a 4 mA). Este comportamento pode ser atribuído a uma maior eficiência de deposição e a uma distribuição de corrente mais uniforme em correntes elétricas mais altas, favorecendo um crescimento mais homogêneo do depósito.

A ondulação média aritmética tende a ser menor nas menores velocidades de avanço do bocal avaliadas (0,6 mm/min), aumenta em velocidades de avanço intermediárias (0,8 mm/min a 1,2 mm/min) e depois se estabiliza ou diminui ligeiramente em velocidades de avanço mais altas (1,4 mm/min). Isso sugere a existência de um regime de transição onde a interação entre o tempo de residência do jato e a cinética de deposição resulta em uma superfície mais irregular.

No comportamento combinado, observa-se que a menor ondulação Wa (1,133 μm) é alcançada na maior corrente elétrica avaliada (6 mA) e uma velocidade moderada (1 mm/min). Este ponto de operação ideal representa um equilíbrio: a alta corrente promove uma deposição rápida e uniforme, enquanto a velocidade moderada garante tempo suficiente para que o material se acomode ordenadamente, sem os efeitos de "arrasto" que podem ocorrer em velocidades muito altas ou a formação de picos irregulares em velocidades muito baixas.

Figura 4.31 – Superfície de resposta mostrando a variação dos principais parâmetros de ondulação em função da velocidade de avanço do bocal e da corrente elétrica na deposição de cobre por manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

A ondulação Wt, que representa a altura total do perfil de ondulação, apresentou um comportamento distinto, sendo mais sensível a variações de processo. Similarmente à Wa, a ondulação Wt diminui com o aumento da corrente elétrica. No entanto, a influência da velocidade é mais pronunciada. A maior ondulação Wt (19,497 µm) ocorre na combinação da maior corrente elétrica avaliada (6 mA) com a menor velocidade de avanço do bocal avaliada (0,6 mm/min). Nesta condição, a taxa de deposição é relativamente baixa enquanto o bico se move rapidamente, levando à formação de um depósito descontínuo e altamente irregular.

O valor mínimo de ondulação Wt (5,276 µm) ocorre na combinação da menor corrente elétrica avaliada (2 mA) com a maior velocidade de avanço do bocal avaliada (1,4 mm/min). Esta combinação favorece um processo de deposição mais "controlado", onde a alta taxa de

deposição (devido à corrente) tem tempo suficiente (devido à baixa velocidade) para preencher as irregularidades e formar uma camada mais densa e uniforme.

O Wq, a ondulação média quadrática, fornece uma medida da variabilidade da superfície. Seu comportamento foi similar ao de Wa, o que é esperado, dado que ambas são métricas de amplitude.

O ponto de mínimo de ondulação Wq (1,401 μm) coincide exatamente com o de Wa: corrente elétrica de 4 mA e velocidade de avanço de 1,4 mm/min. Isso fortalece a conclusão de que esta é a região de processo mais robusta para se obter um bom acabamento superficial sob as condições estudadas.

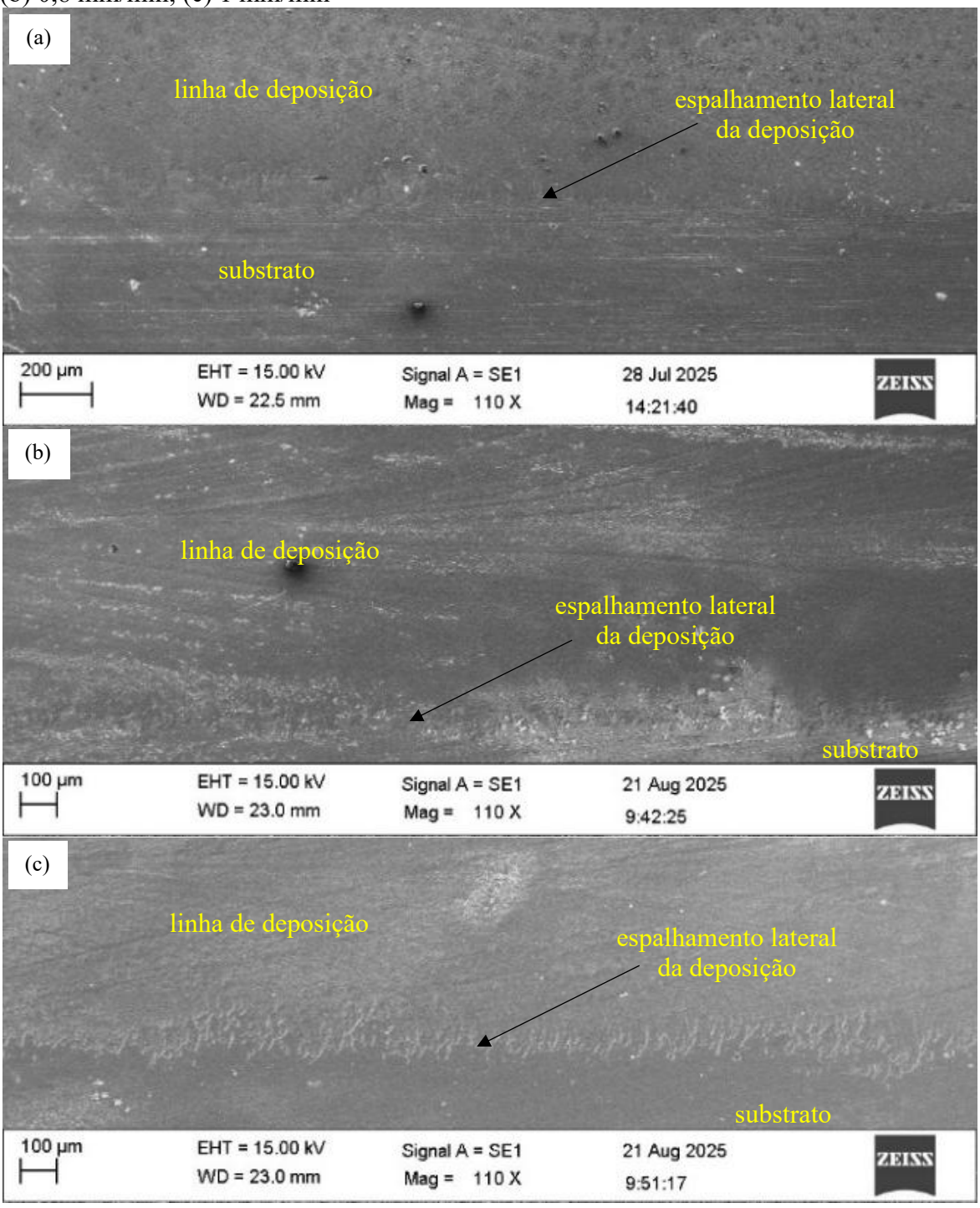
A análise de variabilidade, no entanto, fornece observações relevantes. A condição de 5 mA e 0,8 mm/min se destacou com uma estabilidade satisfatória, apresentando um CV de somente 3,10 %. A condição de 3 mA e 1,0 mm/min também foi altamente reprodutível, com um CV de 4,07 %. Em forte contraste, a condição de 2 mA e 1,4 mm/min foi extremamente instável, com um CV de 86,95 %, tornando-a completamente inadequada para a produção de superfícies uniformes. Outras condições de alta variabilidade incluem 5 mA e 0,6 mm/min (CV = 61,03 %) e 3 mA e 1,4 mm/min (CV = 55,61 %).

4.5.3.6 Análise das Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV)

A análise visual das imagens de MEV das deposições de cobre obtidas nessa etapa de ensaios experimentais evidencia a influência direta dos parâmetros de processo sobre a morfologia final dos depósitos. A velocidade de avanço do bocal e a intensidade da corrente elétrica, além de influenciar a rugosidade e a ondulação das trilhas de deposição, mostraram-se relevantes sobre as características geométricas das trilhas de depósito, como espalhamento lateral, preenchimento da deposição e formação de linhas de campo no depósito.

Uma comparação visual entre as morfologias das deposições realizadas em diferentes velocidades de avanço e corrente elétrica constante (4 mA) é mostrada na Figura 4.32. Essa comparação evidencia a influência da velocidade de avanço do bocal no espalhamento lateral da linha de deposição de cobre depositadas.

Figura 4.32 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva por jato resultante de diferentes velocidades de avanço do bocal sob corrente elétrica de 4 mA: (a) 0,6 mm/min; (b) 0,8 mm/min; (c) 1 mm/min



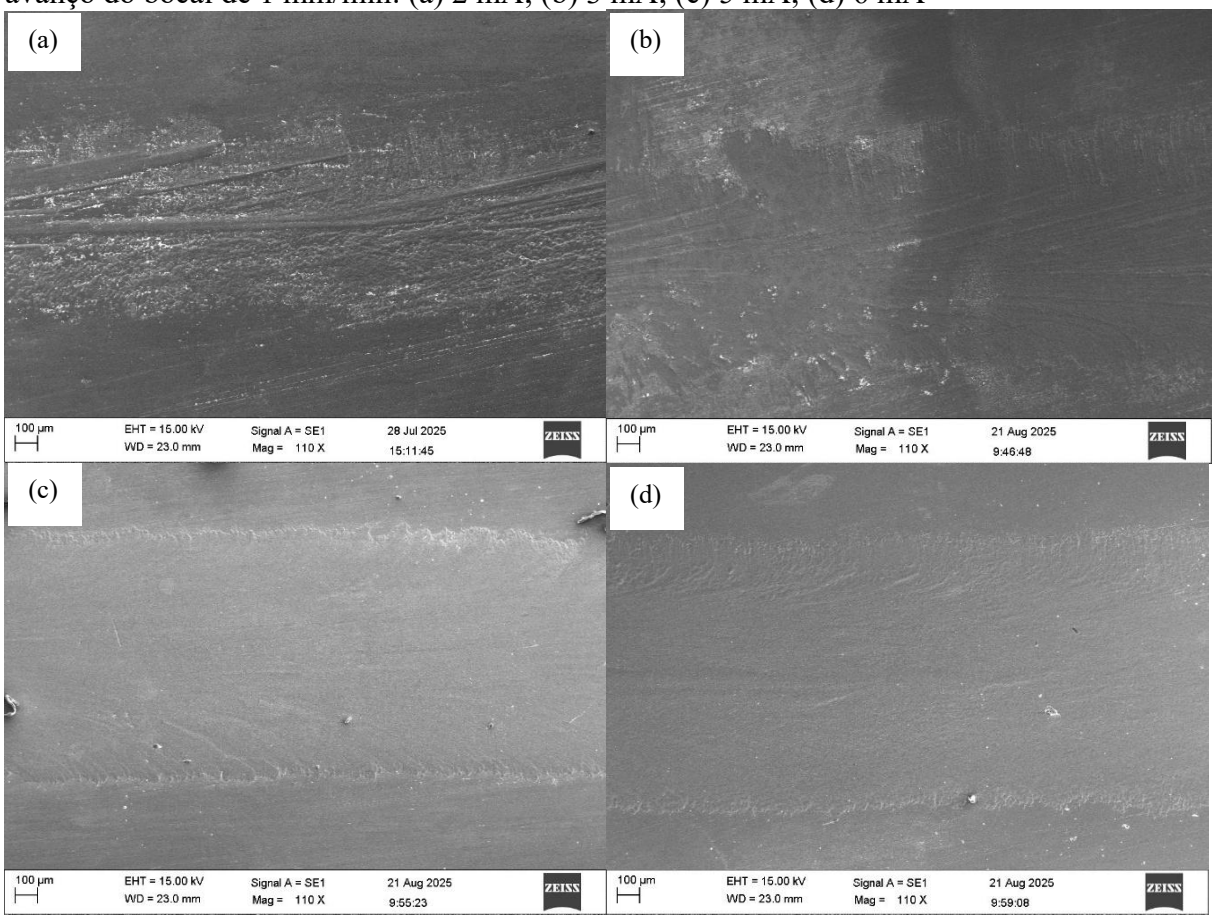
Fonte: Elaborado pelo autor.

No que se refere ao espalhamento lateral, verificou-se que a velocidade de avanço do bocal exerce papel predominante. Nas menores velocidade de avanço avaliadas (0,6 mm/min e 0,8 mm/min), o tempo de residência mais prolongado promoveu deposições laterais mais

extensas, acompanhadas de bordas mais definidas e uniformidade superior. Em contrapartida, velocidades intermediárias (1,0 mm/min e 1,2 mm/min) resultaram em bordas difusas e presença de depósitos satélites mais definidos. Já na maior velocidade de avanço avaliada (1,4 mm/min), o espalhamento foi maior nas laterais, mas com risco de descontinuidade e segmentação do depósito. Assim, fica evidente a necessidade de ajustar a velocidade de forma a equilibrar precisão dimensional e continuidade da deposição.

Uma comparação visual entre as morfologias das deposições realizadas com as diferentes correntes elétricas para uma mesma velocidade de avanço do bocal (1 mm/min) é mostrada na Figura 4.33.

Figura 4.33 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva por jato comparando o espalhamento lateral da camada resultante de diferentes correntes elétricas sob a velocidade de avanço do bocal de 1 mm/min: (a) 2 mA; (b) 3 mA; (c) 5 mA; (d) 6 mA



Fonte: Elaborado pelo autor.

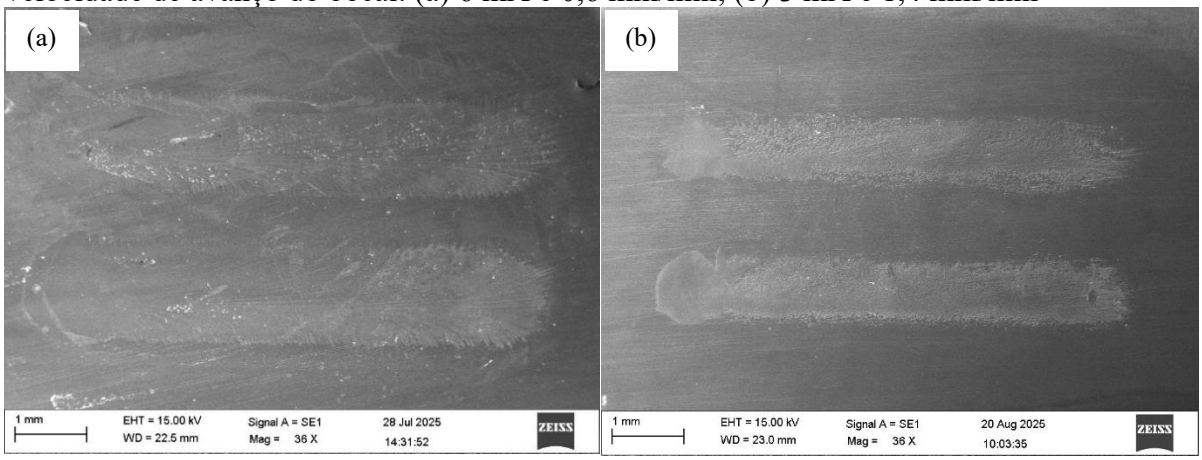
Quanto à intensidade da corrente elétrica, observou-se que correntes intermediárias (4 mA) proporcionaram os melhores resultados de uniformidade, estabilidade e controle do

processo. Nas menores correntes elétricas avaliadas (2 mA e 3 mA) houve formação de trilhas com estruturas mais heterogêneas. Em contraste, nas maiores correntes elétricas avaliadas (5 mA e 6 mA) intensificou-se o espalhamento com formação de dendritas e bordas irregulares. Os resultados indicam a existência de uma condição de operação que equilibra taxa de deposição e regularidade estrutural.

O preenchimento da deposição também apresentou forte dependência das condições operacionais. Baixas velocidades associadas a correntes moderadas favoreceram a obtenção de depósitos densos, contínuos e com superfície lisa, indicando nucleação e crescimento mais ordenados. Em velocidades mais altas, contudo, observou-se redução da densidade, presença de microporos e maior rugosidade superficial, comprometendo a qualidade estrutural.

Outro aspecto relevante foi a observação de um padrão de linhas de campo elétrico sob a superfície do depósito, que influenciou diretamente a textura dos depósitos. Condições de alta corrente combinadas a baixas velocidades favoreceram orientações preferenciais e formação de padrões direcionais bem definidos. Outro lado, em altas velocidades e correntes baixas, os depósitos tenderam a apresentar orientação menos pronunciada das linhas de campo. Uma comparação visual entre as morfologias das deposições, evidenciando as linhas de campo, realizadas com as diferentes combinações de correntes elétricas e velocidade de avanço do bocal, é mostrada na Figura 4.34.

Figura 4.34 – MEV de depósitos de cobre de manufatura aditiva por jato comparando a formação de linhas de campo resultante em diferentes combinações de correntes elétricas e velocidade de avanço do bocal: (a) 6 mA e 0,6 mm/min; (b) 3 mA e 1,4 mm/min



Fonte: Elaborado pelo autor.

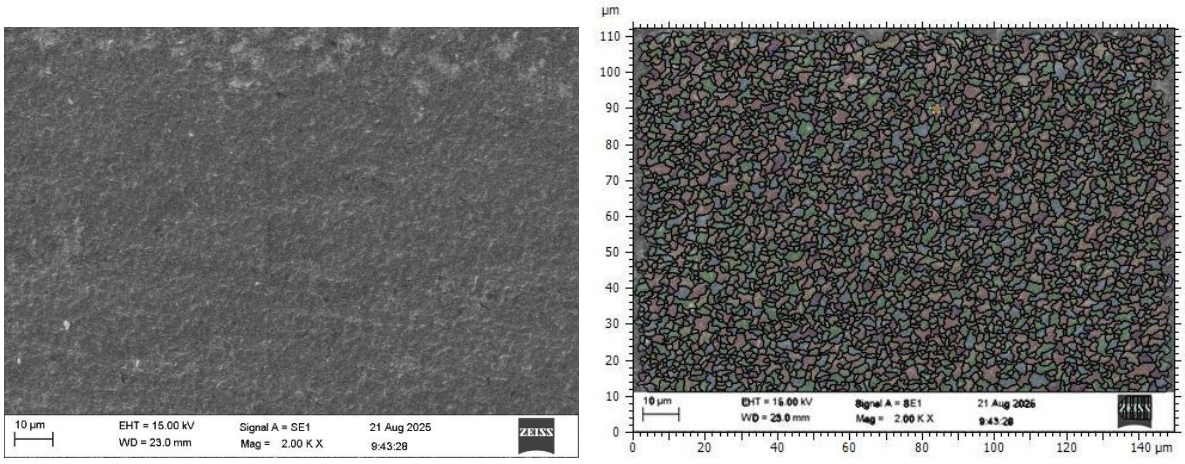
De modo geral, a análise integrada dos resultados permite concluir que a parametrização do processo requer identificar condições de operação que conciliem precisão geométrica,

qualidade estrutural e produtividade. A condição de 4 mA e velocidade entre 1,0 mm/min e 1,2 mm/min destacou-se como robusta, oferecendo deposições com bom controle dimensional, alta uniformidade e reprodutibilidade. Por outro lado, a condição de alta corrente elétrica (6 mA) e velocidade de avanço do bocal (1,4 mm/min) deve ser evitada, uma vez que conduziu a trilhas de depósito com espalhamento excessivo, rugosidade acentuada ou descontinuidade do depósito.

4.5.4 Microestrutura - Granulometria

As imagens obtidas por MEV evidenciaram a granulometria do cobre eletrodepositado. A partir da análise dessas imagens no software Mountains Map, foi possível quantificar o tamanho médio de grão, permitindo uma avaliação comparativa da influência dos parâmetros de processo — corrente elétrica e velocidade de avanço do bocal — sobre a microestrutura do material depositado. Imagem de MEV da microestrutura do depósito de cobre com velocidade de avanço do bocal de 0,8 mm/min e corrente elétrica de 4 mA e a análise da microestrutura por detecção de bacias realizada no software Mountains Map são mostradas na Figura 4.35.

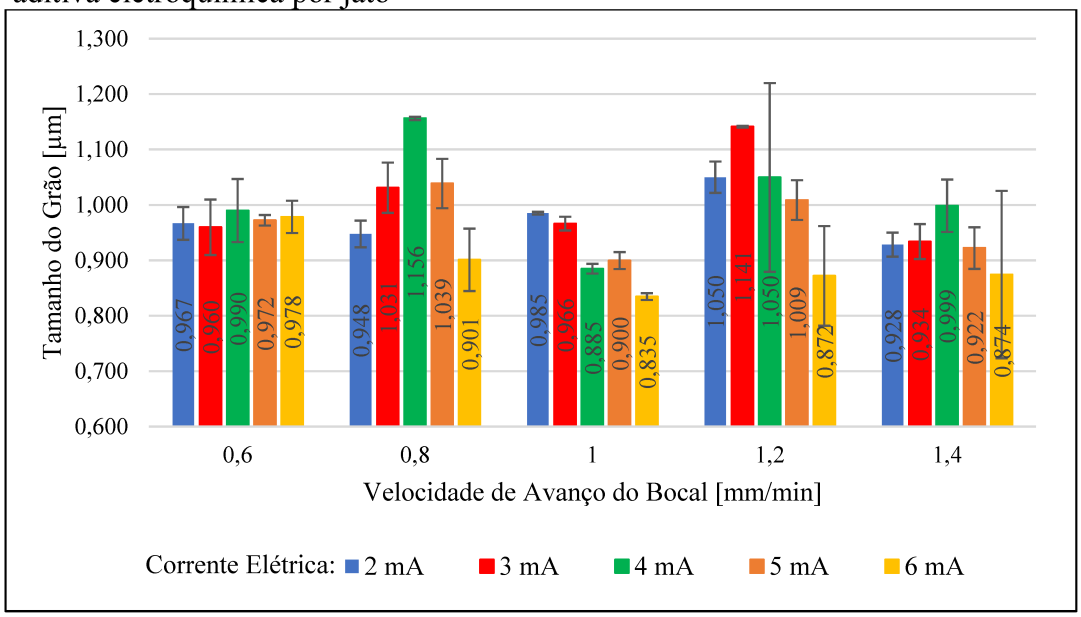
Figura 4.35 – Imagem de MEV da microestrutura do depósito de cobre com velocidade de avanço do bocal de 0,8 mm/min e corrente elétrica de 4 mA e a análise da microestrutura por detecção de bacias realizada no software Mountains Map



Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico com os resultados obtidos do tamanho do grão é mostrado na Figura 4.36.

Figura 4.36 – Gráfico de análise comparativa do tamanho de grão, influência da velocidade de avanço e da corrente elétrica combinadas no processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico revela comportamentos distintos para cada valor de corrente elétrica aplicada, com variações significativas no tamanho de grão em função da velocidade de avanço do bocal. Os valores de tamanho de grão variam aproximadamente entre 0,8 µm e 1,2 µm, indicando uma microestrutura relativamente fina, característica de processos de eletrodeposição controlados.

Para a corrente elétrica de 2 mA, observa-se um comportamento relativamente estável, com tamanho de grão variando entre aproximadamente 0,95 µm e 1,05 µm. Esta estabilidade sugere que, em baixas correntes elétricas, a velocidade de avanço do bocal exerce influência limitada sobre a nucleação e crescimento cristalino, possivelmente devido ao regime de deposição controlado por transferência de carga.

A corrente elétrica de 3 mA apresenta comportamento mais complexo, com um pico pronunciado em 1,2 mm/min (aproximadamente 1,15 µm) e valores menores nas demais velocidades de avanço. Este comportamento sugere a existência de uma condição ótima específica onde os mecanismos de nucleação e crescimento cristalino favorecem a formação de grãos maiores.

A análise por faixas de velocidade de avanço revela que, em 0,6 mm/min, a velocidade mais baixa analisada, observou-se relativa uniformidade no tamanho de grão entre as diferentes correntes elétricas, com valores concentrados entre 0,95 µm e 1,0 µm. A baixa velocidade proporciona maior tempo de residência do eletrólito na região de deposição, favorecendo processos de deposição mais controlados e homogêneos.

Para a velocidade de avanço de 0,8 mm/min, apresentou-se a maior variabilidade entre as correntes elétricas testadas. A corrente elétrica de 4 mA atinge o valor máximo observado no gráfico (aproximadamente 1,18 μm), enquanto a corrente elétrica de 6 mA apresenta o menor valor (aproximadamente 0,90 μm). Esta inversão de comportamento sugere a ocorrência de mecanismos competitivos entre nucleação e crescimento cristalino.

Na condição de velocidade de avanço de 1,0 mm/min, observou-se uma tendência de diminuição do tamanho de grão com o aumento da corrente elétrica, comportamento típico de processos nos quais o aumento da corrente elétrica favorece a nucleação em detrimento do crescimento de grãos existentes.

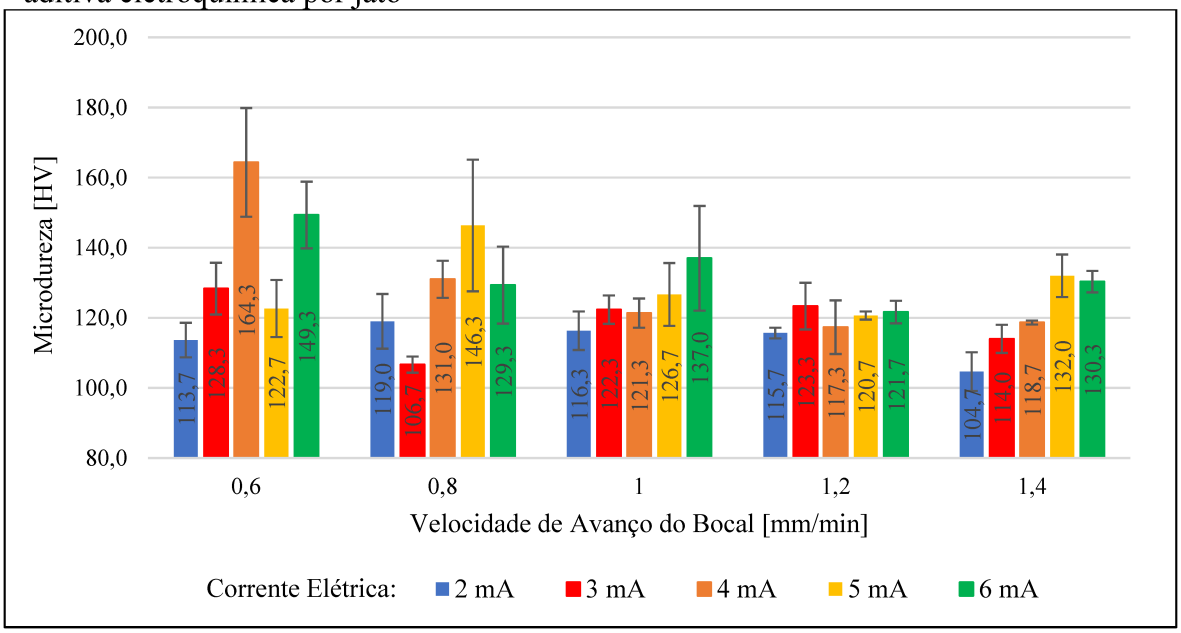
Na condição de velocidade de avanço de 1,2 mm/min, observou-se um comportamento anômalo, com a corrente elétrica de 3 mA atingindo o maior tamanho de grão de todo o experimento, enquanto as demais correntes elétricas mantêm valores intermediários. Este comportamento sugere a existência de uma janela operacional específica onde os parâmetros hidrodinâmicos e eletroquímicos se combinam de forma ótima.

E para a velocidade de avanço de 1,4 mm/min, a maior velocidade testada, observou-se convergência dos valores de tamanho de grão entre as diferentes correntes elétricas, com tendência de diminuição geral. A alta velocidade reduz o tempo de residência do eletrólito, limitando o crescimento cristalino e favorecendo a formação de grãos menores.

4.5.5 Microdureza

Os resultados obtidos da microdureza dos depósitos de cobre evidenciam respostas distintas e de caráter complexo para cada nível de corrente elétrica aplicada, refletindo variações expressivas da microdureza em função da velocidade de avanço do bocal. Os valores obtidos situam-se entre aproximadamente 100 HV e 170 HV, demonstrando uma amplitude relevante de propriedades mecânicas passíveis de serem moduladas por meio do ajuste dos parâmetros de processo. O gráfico com os resultados obtidos da microdureza é mostrado na Figura 4.37.

Figura 4.37 – Gráfico de análise comparativa da microdureza Vickers, influência da velocidade de avanço e da corrente elétrica combinadas no processo de manufatura aditiva eletroquímica por jato



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os resultados de microdureza, para a corrente elétrica de 2 mA, observa-se um comportamento decrescente com o aumento da velocidade de avanço, partindo de aproximadamente 115 HV em 0,6 mm/min e atingindo cerca de 105 HV em 1,4 mm/min. Esta tendência sugere que, em baixas correntes elétricas, velocidades de avanço menores favorecem a formação de microestruturas, resultando em maior dureza.

A corrente elétrica de 3 mA apresenta comportamento similar ao de 2 mA, mas com valores ligeiramente superiores, variando de aproximadamente 130 HV em 0,6 mm/min para 115 HV em 1,4 mm/min. Esta corrente elétrica mantém relativa estabilidade na faixa de velocidades de avanço intermediárias (0,8 mm/min a 1,2 mm/min).

Na condição de corrente elétrica de 4 mA, o comportamento da microdureza apresenta um pico pronunciado em 0,6 mm/min (aproximadamente 165 HV), seguido de uma diminuição acentuada para cerca de 135 HV em 0,8 mm/min, e posterior estabilização em torno de 125 HV a 135 HV nas velocidades de avanço mais altas. Este comportamento sugere a existência de uma condição ótima específica onde os mecanismos de endurecimento são maximizados.

O comportamento da microdureza com corrente elétrica de 5 mA apresenta-se relativamente estável, com valores variando entre 120 HV a 140 HV ao longo de toda a faixa de velocidades de avanço testada. A menor variabilidade observada nesta corrente elétrica sugere maior robustez do processo em termos de propriedades mecânicas.

E com a corrente elétrica de 6 mA, a microdureza mostra comportamento crescente com a velocidade de avanço, partindo de aproximadamente 150 HV em 0,6 mm/min e atingindo cerca de 130 HV em 1,4 mm/min. Este comportamento é oposto ao observado nas correntes elétricas menores, indicando diferentes mecanismos dominantes em altas densidades de corrente.

A análise das diferentes velocidades de avanço do bocal evidencia o papel determinante desse parâmetro na microdureza dos depósitos. Em 0,6 mm/min, a baixa velocidade favorece um maior tempo de residência do eletrólito, permitindo deposição mais controlada, porém altamente suscetível à influência da corrente elétrica, resultando em maior variabilidade de valores. Já em 0,8 mm/min, ocorre uma tendência de convergência entre as correntes elétricas aplicadas, com exceção da condição de 4 mA, comportamento que indica uma possível região de transição entre diferentes regimes de deposição. Por fim, em velocidades mais elevadas, entre 1,0 mm/min e 1,4 mm/min, observa-se maior estabilidade dos resultados, com microdurezas concentradas em uma faixa mais estreita, reflexo da redução do tempo de interação do eletrólito com o substrato, limitando o efeito da corrente elétrica sobre a evolução microestrutural.

A microdureza dos depósitos de cobre eletrodepositado é governada principalmente pelo refinamento microestrutural, conforme a relação de Hall-Petch, mas também sofre influência de fatores como orientação cristalográfica, defeitos e tensões residuais. Os resultados evidenciam que baixas velocidades de avanço (0,6 mm/min), associadas a correntes elétricas intermediárias (4 mA), favorecem a nucleação intensa e a formação de grãos finos, resultando nos maiores valores de dureza (165 HV). Por outro lado, o aumento da velocidade de avanço reduz o tempo de residência do eletrólito, limitando os mecanismos de refinamento e levando a menores valores de dureza. A corrente elétrica, por sua vez, define os mecanismos predominantes: em baixos valores (2 mA e 3 mA) ocorre crescimento epitaxial com grãos maiores e menor dureza; em torno de 4 mA há intensificação da nucleação e endurecimento; enquanto em correntes mais elevadas (5 mA e 6 mA) observa-se comportamento complexo devido à competição entre diferentes mecanismos microestruturais. Assim, a interação entre velocidade de avanço e corrente elétrica se mostra determinante para o controle das propriedades mecânicas dos depósitos.

5 CONCLUSÃO

A presente pesquisa apresentou contribuições relevantes para o avanço científico e tecnológico da Manufatura Aditiva Eletroquímica por Jato (DEJet), em particular no desenvolvimento e caracterização de sistemas DEJet aplicados à fabricação de deposições de cobre com propriedades ajustáveis.

Do ponto de vista experimental, o desenvolvimento do sistema DEJet representou um marco fundamental. A configuração final, incorporando bomba peristáltica para o controle de vazão, mesa de coordenadas XYZ com precisão micrométrica e sistema de controle de corrente elétrica, demonstrou estabilidade operacional e reprodutibilidade adequadas, fornecendo uma base robusta para a condução de estudos científicos sistemáticos. Esse avanço instrumental não somente supera limitações observadas em sistemas laboratoriais convencionais, mas também estabelece parâmetros de referência para futuras investigações na área.

A análise quantitativa dos efeitos de corrente elétrica e velocidade de avanço do bocal sobre a formação dos depósitos constituiu a principal contribuição científica do trabalho. Foram estabelecidas correlações claras entre os parâmetros de processo e propriedades como altura de camada, largura, rugosidade superficial e uniformidade dimensional. E a caracterização multiescala permitiu correlacionar a morfologia, a microestrutura e as propriedades mecânicas dos depósitos.

Essas correlações contribuíram com subsídio técnico/científico para compreensão das condições operacionais de processos de manufatura aditiva eletroquímica. Nesse contexto, os resultados obtidos confirmam a viabilidade técnica da tecnologia, respondem às questões científicas propostas e validam as hipóteses formuladas no início deste trabalho, evidenciando o potencial da DEJet para aplicações em diferentes áreas da engenharia.

Em relação à Hipótese 1 (H1) que propunha ser possível identificar os parâmetros de processo dominantes na governança da taxa de deposição e da morfologia superficial por meio de investigação sistemática, a hipótese foi confirmada.

A análise sistemática dos parâmetros de processo, utilizando análise de correlação e de variância, permitiu identificar a corrente elétrica como o parâmetro dominante, influenciando o desempenho técnico e confiabilidade experimental, exibindo um comportamento não linear em conformidade com os modelos eletroquímicos clássicos. A velocidade de avanço d bocal foi identificada como a segunda variável mais estratégica. A investigação revelou que a interação entre esses dois parâmetros é fundamental para o controle do processo, validando a

premissa de que uma abordagem metodológica estruturada é eficaz para decifrar a complexa relação entre as variáveis de entrada e as características do depósito final.

Na caracterização inicial (etapa 1), a taxa de deposição máxima (0,055 mg/min) foi obtida com velocidade de avanço de 1,0 mm/min, mantendo-se a corrente elétrica em 4 mA. Morfologicamente, a corrente elétrica de 3 mA, mantendo-se a velocidade de avanço de 1 mm/min, resultou em superfícies mais lisas e uniformes. E a velocidade de avanço de 1 mm/min, mantendo-se a corrente elétrica em 4 mA, proporcionou a máxima suavidade superficial.

Em relação à Hipótese 2 (H2) que postulava que a comparação entre eletrólitos com diferentes aditivos (NH_4Cl e KCl) revelaria alterações fundamentais nos mecanismos de deposição e nas janelas operacionais ótimas, a hipótese 2 foi confirmada.

A comparação direta entre as soluções eletrolíticas demonstrou que a natureza dos íons aditivos altera fundamentalmente o comportamento do processo. A solução contendo NH_4Cl e aquela com KCl exibiram eficiências de corrente e respostas à variação da velocidade de avanço distintas. Por exemplo, a solução com KCl apresentou maior eficiência inicial (58% em 2 mA) em comparação com a de NH_4Cl (45% em 2 mA), mas seus desempenhos convergiram em correntes mais altas. Esses achados validam que a composição do eletrólito não é um fator secundário, mas sim um elemento central que redefine as janelas operacionais e os mecanismos de deposição, oferecendo uma rota para a otimização de formulações para fins específicos.

Na etapa 2 de ensaios experimentais identificou-se uma condição ideal: a menor rugosidade e ondulação foi com solução aditivada com NH_4Cl na velocidade de avanço do bocal de 1,2 mm/min (corrente elétrica 4 mA) com $Ra \approx 0,79 \pm 0,17$ μm e $Wa \approx 1,73 \pm 0,39$ μm, nessa condição a taxa de deposição foi de $0,021 \pm 0,008$ mg/min que apresenta 57 % da maior taxa de deposição medida nessa etapa de experimento (encontrada na condição de velocidade de avanço de 0,6 mm/min e corrente elétrica de 4 mA). E na corrente elétrica de 3 mA (velocidade de avanço 1 mm/min) com $Ra \approx 0,59 \pm 0,02$ μm e $Wa \approx 2,32 \pm 0,44$ μm, nessa condição a taxa de deposição foi de $0,026 \pm 0,013$ mg/min que apresenta 60 % da maior taxa de deposição medida nessa etapa de experimento (obtida na condição de corrente elétrica de 6 mA e velocidade de avanço de 1 mm/min).

Em relação à Hipótese 3 (H3): que sugeria a existência de um efeito sinérgico entre a velocidade de avanço e a corrente elétrica, resultando em um trade-off fundamental entre a produtividade (taxa de deposição) e a qualidade superficial (morfologia), a Hipótese 3 foi confirmada.

A análise das interações entre a velocidade de avanço e a corrente elétrica, realizada por meio de planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta, demonstrou a existência de uma interdependência inversa entre os parâmetros de processo. Verificou-se que não há um conjunto único de parâmetros capaz de maximizar simultaneamente a taxa de deposição e a qualidade superficial. Condições de altas correntes e velocidades favorecem a produtividade, mas em detrimento da precisão dimensional e da uniformidade. Inversamente, a redução desses parâmetros melhora a qualidade morfológica, mas diminui a velocidade de fabricação.

A condição ideal da etapa 3 foi a condição mais estável observada com velocidade de avanço de 1,0 mm/min e corrente elétrica de 4 mA, que proporcionou melhor equilíbrio entre rugosidade ($Ra \approx 1{,}32 \pm 0{,}43$ μm), ondulação ($Wa \approx 2{,}03 \pm 0{,}50$ μm), e uniformidade de camada. A altura máxima da camada (~16 μm) foi registrada em 6 mA e 0,6 mm/min, enquanto valores intermediários (~14 μm a 15 μm) foram alcançados de forma consistente em correntes elétricas de 4 mA com velocidades de avanço de 1,0 mm/min. Nessa condição a taxa de deposição foi de $0{,}043 \pm 0{,}014$ mg/min que apresenta 63 % da maior taxa de deposição medida nessa etapa de experimento (obtida na condição de corrente elétrica de 6 mA e velocidade de avanço de 1,4 mm/min).

A caracterização microestrutural da etapa 3 revelou tamanhos de grão predominantemente entre 0,8 μm e 1,3 μm, com média próxima a 1,0 μm. A microdureza Vickers variou entre 90 HV e 180 HV, atingindo máximo de $164{,}3 \pm 15{,}5$ HV em 4 mA e 0,6 mm/min.

Verificou-se que os filmes de cobre apresentam microestrutura policristalina com tamanho de grão modulável pelas condições de deposição, evidenciando regimes distintos de nucleação e crescimento. Em especial, identificou-se que a interação entre corrente elétrica e velocidade de avanço do bocal determina comportamentos não lineares: correntes moderadas (~ 4 mA) associadas a baixas velocidades (~ 0,6 mm/min) conduzem a microestruturas refinadas e maior microdureza (até 165 HV), enquanto condições extremas resultam em grãos mais grosseiros ou maior dispersão morfológica. Essa variabilidade, longe de constituir uma limitação, abre perspectivas para a obtenção de depósitos sob medida, ajustando propriedades mecânicas e superficiais a requisitos específicos de aplicação.

O estudo ainda reportou análises estatísticas que indicaram a necessidade de estratégias adicionais para o controle e a estabilização do processo eletroquímico, com ênfase na dinâmica do jato de eletrólito. Nesse sentido, abordagens como o confinamento do eletrólito por líquidos imiscíveis ou a aplicação de fluxos auxiliares de ar comprimido configuram direções

promissoras para investigações futuras, com o objetivo de reduzir a dispersão do jato e aumentar a robustez do processo.

Em síntese, este estudo estabeleceu contribuições inovadoras em múltiplas dimensões:

- Avanço tecnológico: desenvolvimento de um sistema DEJet robusto, automatizado e reprodutível.
- Avanço científico: identificação de correlações quantitativas inéditas entre parâmetros operacionais e propriedades microestruturais e mecânicas.
- Avanço metodológico: aplicação integrada de técnicas de caracterização multiescala e de planejamento experimental estatístico para análise do processo.
- Avanço aplicado: demonstração do potencial da tecnologia para atender a diferentes nichos industriais, com possibilidade de ajuste fino das propriedades do material fabricado.

Dessa forma, conclui-se que a MAE por jato (DEJet) constitui uma tecnologia emergente de grande potencial para manufatura avançada, oferecendo flexibilidade, precisão e possibilidade de customização de propriedades em nível microestrutural. Trabalhos futuros podem expandir o escopo dos parâmetros estudados, incorporar novas composições eletrolíticas e explorar estratégias de controle em tempo real, consolidando a DEJet como uma rota promissora para a fabricação de componentes metálicos de alto desempenho em escala industrial.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para sequência de desenvolvimento do sistema DEJet sugere-se primeiramente o aprimoramento do sistema experimental. Implementação de um sistema de controle em malha fechada, integrando sensores de monitoramento em tempo real (pressão, ópticos e eletroquímicos) com algoritmos adaptativos e inteligência artificial, possibilitando controle preditivo e correções automáticas. Sistemas de visão computacional poderiam monitorar a morfologia dos depósitos durante a fabricação, garantindo maior consistência e qualidade.

Desenvolvimento do módulo de eletrodeposição com design modular, permitindo a troca de eletrodos anódico e mantendo o próximo ao bocal, a fim de reduzir a resistência ômica do jato. E um bocal adaptativo, possibilitando o uso de diferentes diâmetros, especialmente na faixa submicrométrica que viabilizaria a investigação da focalização do jato por meio de campos elétricos ou magnéticos.

Incorporar modelagem e simulação com o desenvolvimento de modelos matemáticos e simulações computacionais integrando hidrodinâmica, transporte de massa, cinética eletroquímica e crescimento cristalino. Modelos preditivos baseados em inteligência artificial podem otimizar parâmetros de processo.

A expansão de materiais explorando a deposição de metais nobres, ligas com propriedades controladas e materiais compósitos (nanopartículas em matriz metálica) para aplicações estruturais e funcionais.

Fabricação de estruturas com aplicações biomédicas, em energia e meio ambiente: eletrodos para implantes neurais, sensores miniaturizados, dispositivos de liberação controlada de fármacos e revestimentos bioativos, considerando biocompatibilidade e esterilização adequada; eletrodos para baterias, supercapacitores e células de combustível, catalisadores com alta área superficial e eletrodos para tratamento eletroquímico de efluentes, promovendo eficiência e sustentabilidade.

7 REFERÊNCIAS

Additive Manufacturing Market Summary. . San Francisco. Disponível em: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/additive-manufacturing-market#. Acesso em: 28 jul. 2025.

ALODAN, Maher; SMYRL, William. Effect of thiourea on copper dissolution and deposition. **Electrochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 44, p. 299–309, 1998. DOI: https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00060-7.

AVERILL, Bruce; ELDREDGE, Patricia. **Chemistry: Principles, Patterns, and Applications**. 1. ed. [s.l.] : Prentice Hall, 2006.

AYALEW, Adane Adugna; HAN, Xiaole; SAKAIRI, Masatoshi. A critical review of Additive Material Manufacturing Through Electrochemical Deposition Techniques. **Additive Manufacturing**, *[S. l.]*, v. 77, 2023. DOI: 10.1016/j.addma.2023.103796.

BAGOSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. 2. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.

BARBOSA, Rafael Santos. **Efeito da Adição do Glicerol na Eletrodeposição de Cobre em Substrato de Aço**. 2021. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2021.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 3. ed. [s.l.] : Wiley, 2022.

BECKER, E. W.; EHRFELD, W.; HAGMANN, P.; MANER, A.; MIINCHMEYER, D. Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanoforming, and plastic moulding (LIGA process). **Microelectronic Engineering**, *[S. l.]*, v. 4, p. 35–56, 1986. DOI: https://doi.org/10.1016/0167-9317(86)90004-3.

BEHROOZFAR, Ali; DARYADEL, Soheil; MORSALI, S. Reza; MORENO, Salvador; BANIASADI, Mahmoud; BERNAL, Rodrigo A.; MINARY-JOLANDAN, Majid. Microscale 3D Printing of Nanotwinned Copper. **Advanced Materials**, *[S. l.]*, v. 30, 2018. DOI: 10.1002/adma.201705107.

BHUIYAN, Md Emran Hossain; BEHROOZFAR, Ali; DARYADEL, Soheil; MORENO, Salvador; MORSALI, Seyedreza; MINARY-JOLANDAN, Majid. A Hybrid Process for Printing Pure and High Conductivity Nanocrystalline Copper and Nickel on Flexible Polymeric Substrates. **Scientific Reports**, *[S. l.]*, v. 9, n. 1, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-55640-7.

BHUSHAN, Bharat. **Principles and applications of Tribology**. 2. ed. Columbus: Wiley, 2013.

BONOU, L.; EYRAUD, M.; DENOYEL, R.; MASSIANI, Y. Influence of Additives on Cu Electrodeposition Mechanisms in Acid Solution: Direct Current Study Supported by Non-electrochemical Measurements. **Electrochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 47, p. 4139–4148, 2002. DOI: https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00356-0. Disponível em: www.elsevier.com/locate/electacta.

BROITMAN, Esteban. Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview. **Tribology Letters**, *[S. l.]*, v. 65, n. 1, 2017. DOI: 10.1007/s11249-016-0805-5.

BUDEVSKI, E. ..; STAIKOV, Georgi.; LORENZ, W. J. .. **Electrochemical Phase Formation and Growth : an Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition**. [s.l.] : Wiley, 1996.

CASTILLO, Ezer; NJUKI, Michael; PASHA, Abdullah Faisal; DIMITROV, Nikolay. Copper-Based Nanomaterials for Fine-Pitch Interconnects in Microelectronics. **Accounts of Chemical Research**, *[S. l.]*, v. 56, n. 12, p. 1384–1394, 2023. DOI: 10.1021/acs.accounts.3c00023.

CHANDRASEKAR, M. S.; PUSHPAVANAM, Malathy. Pulse and Pulse Reverse Plating-Conceptual, Advantages and Applications. **Electrochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 53, n. 8, p. 3313–3322, 2008. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.054.

CHANG, Raymond.; GOLDSBY, Kenneth A. .. **Chemistry**. 12. ed. Florida: McGraw-Hill Education, 2016.

CHEN, Xiaolei; CHEN, Jiasen; SAXENA, Krishna Kumar; ZHU, Jiajun; GU, Xiaolong; GUO, Zhongning. Localization of Jet Electrochemical Additive Manufacturing with a Liquid Confinement Technique. **Journal of Manufacturing Processes**, *[S. l.]*, v. 81, p. 48–64, 2022. a. DOI: 10.1016/j.jmapro.2022.06.053.

CHEN, Xiaolong; LIU, Xinhua; CHILDS, Peter; BRANDON, Nigel; WU, Billy. A Low Cost Desktop Electrochemical Metal 3D Printer. **Advanced Materials Technologies**, *[S. l.]*, v. 2, n. 10, 2017. DOI: 10.1002/admt.201700148.

CHEN, Ya; XU, Junwei; SHEN, Lida; ZHAO, Jiantao; CHEN, Jinsong; YANG, Youwen; WANG, Lin; ZHAO, Jianfeng; WANG, Changjiang. Tunable Wettability of Jet electrodeposited Micro-nano Structures Modified by Laser Radiation. **Surface and Coatings Technology**, *[S. l.]*, v. 446, 2022. b. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128763.

CHEN, Yuan Liu; WANG, Yutao; WANG, Yuyang; JU, Bing Feng. Meniscus-confined electrodeposition of Metallic Microstructures with In-process Monitoring of Surface Qualities. **Precision Engineering**, *[S. l.]*, v. 70, p. 34–43, 2021. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2021.01.011.

CHENG, Tao; YU, Peiping; SUN, Qintao; LIU, Yue; MA, Bingyun; YANG, Hao; XIE, Miao. Multiscale simulation of solid electrolyte interface formation in fluorinated diluted electrolytes with lithium anodes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, *[S. l.]*, v. 14, p. 7972–7979, 2022. DOI: 10.1021/acsami.1c22610.

CHOO, J. H.; YEO, S. H.; TAN, F. F. Flexible Tooling for Localized Electrochemical Deposition with Wire-electrodischarge Grinding. **Microsystem Technologies**, *[S. l.]*, v. 10, n. 2, p. 127–136, 2004. DOI: 10.1007/s00542-003-0305-z.

CLARK, Michael Patrick; QU, Wei; IVEY, Douglas G. Electrodeposition of Nanoscale Manganese Oxide onto Nickel Foam for Energy Storage Applications. **ECS Transactions**, *[S. l.]*, v. 64, n. 29, p. 57–67, 2015. DOI: 10.1149/06429.0057ecst.

COHEN, Adam; CHEN, Richard; FRODIS, Uri; WU, Ming Ting; FOLK, Chris. Microscale Metal Additive Manufacturing of Multi-component Medical Devices. **Rapid Prototyping Journal**, *[S. l.]*, v. 16, p. 209–215, 2010. DOI: 10.1108/13552541011034889.

COHEN, Adam L. **Method for Electrochemical Fabrication**, US 8,603,316 B2, 2013.

DARYADEL, Soheil; BEHROOZFAR, Ali; MORSALI, S. Reza; MORENO, Salvador; BANIASADI, Mahmoud; BYKOVA, Julia; BERNAL, Rodrigo A.; MINARY-JOLANDAN, Majid. Localized Pulsed Electrodeposition Process for Three-Dimensional Printing of Nanotwinned Metallic Nanostructures. **Nano Letters**, *[S. l.]*, v. 18, p. 208–214, 2017. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03930.

DARYADEL, Soheil; BEHROOZFAR, Ali; MORSALI, S. Reza; MORENO, Salvador; BANIASADI, Mahmoud; BYKOVA, Julia; BERNAL, Rodrigo A.; MINARY-JOLANDAN, Majid. Localized Pulsed Electrodeposition Process for Three-Dimensional Printing of Nanotwinned Metallic Nanostructures. **Nano Letters**, *[S. l.]*, v. 18, p. 208–214, 2018. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03930.

EL-GIAR, E. M.; SAID, R. A.; BRIDGES, G. E.; THOMSON, D. J. Localized Electrochemical Deposition of Copper Microstructures. **Journal of The Electrochemical Society**, *[S. l.]*, v. 147, n. 2, p. 586–591, 2000. DOI: 10.1149/1.1393237.

ENDO, Katsuaki; NATSU, Wataru. Proposal and Verification of Electrolyte Suction Tool with Function of Gap-width Detection. **International Journal of Electrical Machining**, *[S. l.]*, v. 19, 2014. DOI: https://doi.org/10.2526/ijem.19.34.

ERCOLANO, Giorgio; VAN NISSELROY, Cathelijn; MERLE, Thibaut; VÖRÖS, János; MOMOTENKO, Dmitry; KOELMANS, Wabe W.; ZAMBELLI, Tomaso. Additive Manufacturing of Sub-micron to Sub-mm Metal Structures with Hollow AFM Cantilevers. **Micromachines**, *[S. l.]*, v. 11, n. 1, 2020. a. DOI: 10.3390/mi11010006.

ERCOLANO, Giorgio; ZAMBELLI, Tomaso; VAN NISSELROY, Cathelijn; MOMOTENKO, Dmitry; VÖRÖS, János; MERLE, Thibaut; KOELMANS, Wabe W.

Multiscale Additive Manufacturing of Metal Microstructures. **Advanced Engineering Materials**, *[S. l.]*, v. 22, 2020. b. DOI: 10.1002/adem.201900961.

FAN, Hui; ZHAO, Yang Pei; WANG, Shan Kui. Technical Study of Jet Electrodeposition in Manufacture of Metal Parts. **Key Engineering Materials**, *[S. l.]*, v. 667, p. 259–264, 2016. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.667.259.

GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. Roughness Parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, *[S. l.]*, v. 123, p. 133–145, 2002. DOI: https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2.

GOLDSTTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. Generation of X-Rays in the SEM Specimen. *Em*: **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3. ed. [s.l.] : Springer, 2003.

GONTARSKI, Thiago de Lima; CASALI, Rafael Machado; MIKOWSKI, Alexandre. DUREZA VICKERS – DEFINIÇÃO, NORMATIZAÇÃO E PERSPECTIVAS DE PESQUISA: UMA REVISÃO. **Brazilian Journal of Development**, *[S. l.]*, v. 7, p. 15736–15754, 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n2-274.

GU, Wending; JIANG, Yijiao. Electrochemical Additive Manufacturing of Micro/Nano Functional Metals. **Materials Today Sustainability**, *[S. l.]*, v. 27, 2024. DOI: 10.1016/j.mtsust.2024.100793.

GU, Wending; MARIANOV, Aleksei; JIANG, Yijiao. High-speed Electrolyte Jet 3D Printing of Ultrasmooth and Robust Cu Microelectrodes. **Journal of Materials Science**, *[S. l.]*, v. 59, p. 4605–4619, 2024. DOI: 10.1007/s10853-024-09514-7.

HENGSTELER, Julian; MANDAL, Barnik; VAN NISSELROY, Cathelijn; LAU, Genevieve P. S.; SCHLOTTER, Tilman; ZAMBELLI, Tomaso; MOMOTENKO, Dmitry. Bringing Electrochemical Three-Dimensional Printing to the Nanoscale. **Nano Letters**, *[S. l.]*, v. 21, p. 9093–9101, 2021. DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c02847.

HU, Jie; YU, Min Feng. Meniscus-confined Three-dimensional Electrodeposition for Direct Writing of Wire Bonds. **Science**, *[S. l.]*, v. 329, p. 313–316, 2010. DOI: 10.1126/science.1190496.

HUNTER, Ian W.; LAFONTAINE, Serge R.; MADDEN, John D. **Three Dimensional Microfabrication by Localized Electrodeposition and Etching**, 5,641,391, 1997.

HUSSAIN, Iftikhar; LAMIEL, Charmaine; AHMAD, Muhammad; CHEN, Yatu; SHUANG, Shuo; JAVED, Muhammad Sufyan; YANG, Yong; ZHANG, Kaili. High Entropy Alloys as Electrode Material for Supercapacitors: A Review. **Journal of Energy Storage**, *[S. l.]*, v. 44, 2021. DOI: 10.1016/j.est.2021.103405.

IFFELSBERGER, Christian; PUMERA, Martin. High Resolution Electrochemical Additive Manufacturing of Microstructured Active Materials: Case Study of MoSxas a Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, *[S. l.]*, v. 9, p. 22072–22081, 2021. DOI: 10.1039/d1ta05581j.

Innovations in Electroplating Technology What's New in 2024? . Santa Monica, California, USA. Disponível em: https://eoxs.com/new_blog/innovations-in-electroplating-technology-whats-new-in-2024/. Acesso em: 28 jul. 2025.

JANSSON, Anders; THORNELL, Greger; JOHANSSON, Stefan. High Resolution 3D Microstructures Made by Localized Electrodeposition of Nickel. **Journal of The Electrochemical Society,** *[S. l.]*, v. 147, p. 1810–1817, 2000. DOI: 10.1149/1.1393439.

JIANG, Wei *et al.* Electrocatalytic Performance of Micro-Nano-Nickel Electrodes via Magnetic Field-Assisted Jet Electrodeposition Method. **ACS Applied Energy Materials**, *[S. l.]*, v. 6, n. 9, p. 5091–5101, 2023. DOI: 10.1021/acsaem.3c00853.

JIANG, Wei; QIU, Mingbo; SHEN, Lida; LOU, Guibin; YANG, Xuegeng; ECKERT, Kerstin; TIAN, Zongjun. Effect of deposition current density on the Co-Ni/SiO2alloy composite coatings using scanning jet electrodeposition. **Surface Topography: Metrology and Properties**, *[S. l.]*, v. 9, n. 1, 2021. DOI: 10.1088/2051-672X/abe594.

JIN, Shuo *et al.* Stabilizing Zinc Electrodeposition in a Battery Anode by Controlling Crystal Growth. **Small**, *[S. l.]*, v. 17, n. 33, 2021. DOI: 10.1002/smll.202101798.

KAMARAJ, Abishek B.; SUNDARAM, Murali. A Mathematical Model of the Deposition Rate and Layer Height During Electrochemical Additive Manufacturing. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, *[S. l.]*, v. 102, n. 5–8, p. 2367–2374, 2019. DOI: 10.1007/s00170-019-03292-2.

KIM, Haan; KIM, Jang Gil; PARK, Jong Wuk; CHU, Chong Nam. Selective Copper Metallization of Nonconductive Materials Using Jet-circulating Electrodeposition. **Precision Engineering**, *[S. l.]*, v. 51, p. 153–159, 2018. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2017.08.005.

KIM, Young Kuk; KANG, Donghwa; KIM, Hyung Rae; KIM, Sung Bin; YOO, Bongyoung. The Characteristics of Selective 3D Metal Additive Process Using Electrochemical Deposition and Nozzle Fluid Dynamics. **Frontiers in Mechanical Engineering**, *[S. l.]*, v. 6, 2020. DOI: 10.3389/fmech.2020.00009.

KOLB, Dieter M. Electrochemical Surface Science. **Angewandte Chemie International Edition**, *[S. l.]*, v. 40, p. 1162–1181, 2001. DOI: https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010401)40:7<1162::AID-ANIE1162>3.0.CO;2-F.

LANDOLT, D. Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century. **Journal of the Electrochemical Society**, *[S. l.]*, v. 149, p. 9, 2002. DOI: 10.1149/1.1469028.

LEWIS, D. B. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. **Transactions of the IMF**, *[S. l.]*, v. 70, p. 198–202, 1992. DOI: 10.1080/00202967.1992.11870972.

LI, Xinchao; MING, Pingmei; AO, Sansan; WANG, Wei. Review of Additive Electrochemical Micro-Manufacturing Technology. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, *[S. l.]*, v. 173, 2022. a. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2021.103848.

LI, Xinchao; MING, Pingmei; AO, Sansan; WANG, Wei. Review of additive electrochemical micro-manufacturing technology. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, *[S. l.]*, v. 173, 2022. b. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2021.103848.

LIAO, Xiaobo; ZHUANG, Jian; DENG, Yalou; WANG, Zhiwu; ZHENG, Qiangqiang; CAI, Yong; LU, Xingyuan. A Closed-loop Constant Deposition Current Control Method Based on MCED Circuit Model. **AIP Advances**, *[S. l.]*, v. 10, 2020. DOI: 10.1063/1.5133878.

LIN, J. C.; CHANG, T. K.; YANG, J. H.; CHEN, Y. S.; CHUANG, C. L. Localized Electrochemical Deposition of Micrometer Copper Columns by Pulse Plating. **Electrochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 55, n. 6, p. 1888–1894, 2010. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.002.

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**, *[S. l.]*, v. 201, n. 1–2, p. 371–383, 2006. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.123.

MADDEN, John D.; HUNTER, Ian W. Three-Dimensional Microfabrication by Localized Electrochemical Deposition. **JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS**, *[S. l.]*, v. 5, n. 1, 1996.

MAJUMDAR, Dipanwita; GHOSH, Srabanti. Recent advancements of copper oxide based nanomaterials for supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, *[S. l.]*, v. 34, 2021. DOI: 10.1016/j.est.2020.101995.

MALACARA, Daniel. **Optical Shop Testing**. 3. ed. New Jersey: Wiley, 2007.

MANUKYAN, Narek; KAMARAJ, Abishek; SUNDARAM, Murali. Localized Electrochemical Deposition Using Ultra-high Frequency Pulsed Power. *Em*: PROCEDIA MANUFACTURING 2019, Pennsyvania. **Anais** [...]. Pennsyvania: Elsevier B.V., 2019. p. 197–204. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.06.139.

MENÉTREY, Maxence; KOCH, Lukas; SOLOGUBENKO, Alla; GERSTL, Stephan; SPOLENAK, Ralph; REISER, Alain. Targeted Additive Micromodulation of Grain Size in

Nanocrystalline Copper Nanostructures by Electrohydrodynamic Redox 3D Printing. **Small**, *[S. l.]*, v. 18, 2022. DOI: 10.1002/smll.202205302.

MENÉTREY, Maxence; KUPFERSCHMID, Cédric; GERSTL, Stephan; SPOLENAK, Ralph. On the Resolution Limit of Electrohydrodynamic Redox 3D Printing. **Small**, *[S. l.]*, 2024. DOI: 10.1002/smll.202402067.

MOFFAT, T. P.; WHEELER, D.; JOSELL, D. Electrodeposition of Copper in the SPS-PEG-Cl Additive System. **Journal of The Electrochemical Society**, *[S. l.]*, v. 151, p. C262–C271, 2004. DOI: 10.1149/1.1651530.

MORSALI, Seyedreza; DARYADEL, Soheil; ZHOU, Zhong; BEHROOZFAR, Ali; QIAN, Dong; MINARY-JOLANDAN, Majid. Multi-physics Simulation of Metal Printing at Micro/Nanoscale Using Meniscus-confined Electrodeposition: Effect of Environmental Humidity. **Journal of Applied Physics**, *[S. l.]*, v. 121, 2017. a. DOI: 10.1063/1.4973622.

MORSALI, Seyedreza; DARYADEL, Soheil; ZHOU, Zhong; BEHROOZFAR, Ali; QIAN, Dong; MINARY-JOLANDAN, Majid. Multi-physics Simulation of Metal Printing at Micro/nanoscale Using Meniscus-confined Electrodeposition: Effect of Environmental Humidity. **Journal of Applied Physics**, *[S. l.]*, v. 121, n. 2, 2017. b. DOI: 10.1063/1.4973622.

MORSHED-BEHBAHANI, Khashayar; ALIYU, Ahmed; BISHOP, Donald Paul; NASIRI, Ali. Additive manufacturing of copper-based alloys for high-temperature aerospace applications: A review. **Materials Today Communications**, *[S. l.]*, v. 38, 2024. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.108395.

MULLER, A. D.; MULLER, F.; HIETSCHOLD, M. Localized Electrochemical Deposition of Metals Using Micropipettes. **Thin Solid Films**, *[S. l.]*, v. 366, p. 32–36, 2000. DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01117-7.

MUÑOZ-GAMARRA, Jose Luis; URANGA, Arantxa; BARNIOL, Nuria. CMOS-NEMS copper switches monolithically integrated using a 65 nm CMOS technology. **Micromachines**, *[S. l.]*, v. 7, n. 2, 2016. DOI: 10.3390/mi7020030.

NELSON, Jeffrey B.; SCHWARTZ, Daniel T. Electrochemical Printing: In situ Characterization Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, *[S. l.]*, v. 15, p. 2479–2484, 2005. DOI: 10.1088/0960-1317/15/12/033.

NEWMAN, John; THOMAS-ALYEA, Karen E. **Electrochemical Systems**. 3. ed. New Jersey: Wiley, 2004.

NUNES, R. M. *et al.* **Surface Engineering**. [s.l.] : ASM International, 1994. v. 5

NYDEGGER, Mirco; PRUŠKA, Adam; GALINSKI, Henning; ZENOBI, Renato; REISER, Alain; SPOLENAK, Ralph. Additive Manufacturing of Zn with Submicron Resolution and its Conversion into Zn/ZnO Core-shell Structures. **Nanoscale**, *[S. l.]*, v. 14, p. 17418–17427, 2022. DOI: 10.1039/d2nr04549d.

NYDEGGER, Mirco; SPOLENAK, Ralph. Droplet-Confined Electroplating for Nanoscale Additive Manufacturing: Current Control of the Initial Stages of Growth of Copper Nanowires. **ACS Electrochemistry**, *[S. l.]*, v. 1, p. 205–215, 2025. DOI: 10.1021/acselectrochem.4c00085. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acselectrochem.4c00085.

OLDHAM, Keith B. ..; MYLAND, Jan C. .. **Fundamentals of Electrochemical Science**. San Diego: Academic Press, 1994.

PANDEY, Anand Mohan; KAPIL, Sajan; DAS, Manas. A Novel Method of Effectively Fabricating the Micro-objects by Selective Jet Electrodeposition (SJED). **Rapid Prototyping Journal**, *[S. l.]*, v. 30, p. 1105–1120, 2024. DOI: 10.1108/RPJ-10-2023-0352.

PANÉ, S. *et al.* The Effect of Saccharine on the Localized Electrochemical Deposition of Cu-rich Cu-Ni Microcolumns. **Electrochemistry Communications**, *[S. l.]*, v. 13, n. 9, p. 973–976, 2011. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.06.015.

PAUNOVIC, Milan.; SCHLESINGER, Mordechay. **Modern electroplating**. 5. ed. [s.l.] : Wiley, 2010.

PAUNOVIC, Milan; SCHLESSINGER, Mordechay. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2006.

PAUNOVIC, Milan; SCLESINGER, Mordechay. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**. 2. ed. New Jersey.

PAUPORTÉ, Thierry; LINCOT, Daniel. Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide. **Electrochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 45, p. 3345–3353, 2000. DOI: https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00405-9. Disponível em: www.elsevier.nl/locate/electacta.

PAVITHRA, Chokkakula L. P.; SARADA, Bulusu V.; RAJULAPATI, Koteswararao V.; RAMAKRISHNA, M.; GUNDAKARAM, Ravi C.; RAO, Tata N.; SUNDARARAJAN, G. Controllable Crystallographic Texture in Copper Foils Exhibiting Enhanced Mechanical and Electrical Properties by Pulse Reverse Electrodeposition. **Crystal Growth and Design**, *[S. l.]*, v. 15, n. 9, p. 4448–4458, 2015. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00748.

PINTO, Leonardo Alves; BARROSO, Maria Das Dores Bandeira; SANTOS, Cicero de Lima; DE MELO, João Baptista da Costa Agra; DE SANTANA, Renato Alexandre Costa. Obtaining electrolytic copper by the electrodeposition process using a non-cyanide bath and surface electrochemical treatment. **Revista Materia**, *[S. l.]*, v. 25, n. 2, p. 1–9, 2020. DOI: 10.1590/S1517-707620200002.1042.

RAJPUT, Mridul Singh; PANDEY, Pulak Mohan; JHA, Sunil. Modelling of High Speed Selective Jet Electrodeposition Process. **Journal of Manufacturing Processes**, *[S. l.]*, v. 17, p. 98–107, 2015. DOI: 10.1016/j.jmapro.2014.07.012.

REISER, Alain *et al.* Multi-metal Electrohydrodynamic Redox 3D Printing at the Submicron Scale. **Nature Communications**, *[S. l.]*, v. 10, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-09827-1.

REN, Wanfei; XU, Jinkai; LIAN, Zhongxu; SUN, Xiaoqing; XU, Zhenming; YU, Huadong. Localized Electrodeposition Micro Additive Manufacturing of Pure Copper Microstructures. **International Journal of Extreme Manufacturing**, *[S. l.]*, v. 4, n. 1, 2022. DOI: 10.1088/2631-7990/ac3963.

RENJIE, Ji *et al.* **Jet electrochemical deposition 3D fine metal additive manufacturing device**, CN 109778244 B, 2021.

RICQ, L.; LALLEMAND, F.; GIGANDET, M. P.; PAGETTI, J. Influence of sodium saccharin on the electrodeposition and characterization of CoFe magnetic film. **Surface and Coatings Technology**, *[S. l.]*, v. 138, p. 278–283, 2001.

SAID, R. A. Localized Electro-deposition (LED): the March Toward Process Development. **Nanotechnology**, *[S. l.]*, v. 15, n. 10, p. S649–S659, 2004. DOI: 10.1088/0957-4484/15/10/025.

SCHNEIR, J.; HANSMA, P. K.; ELINGS, V.; GURLEY, John; WICKRAMASINGHE, K.; SONNENFELD, R. Creating and Observing Surface Features with a Scanning Tunneling Microscope. **Scanning Microscopy Technologies and Applications**, *[S. l.]*, v. 897, 1988. DOI: https://doi.org/10.1117/12.944501. Disponível em: http://spiedl.org/terms.

SCHWARTZ, Adam J.; KUMAR, Mukul; ADAMS, Brent L. **Electron Backscatter Diffraction in Materials Science Second Edition**. 2. ed. New York: Springer, 2009.

SCHWARTZ, Daniel T.; WHITAKER, John D. **Electrochemical Micromanufacturing System and Method**, US 7,615,141 B2, 2009.

SEOL, Seung Kwon; KIM, Daeho; LEE, Sanghyeon; KIM, Jung Hyun; CHANG, Won Suk; KIM, Ji Tae. Electrodeposition-based 3D Printing of Metallic Microarchitectures with Controlled Internal Structures. **Small**, *[S. l.]*, v. 11, n. 32, p. 3896–3902, 2015. DOI: 10.1002/smll.201500177.

SEOL, Seung Kwon; PYUN, Ah Ram; HWU, Yeukuang; MARGARITONDO, Giorgio; JE, Jung Ho. Localized Electrochemical Deposition of Copper Monitored Using Real-time X-ray Microradiography. **Advanced Functional Materials**, *[S. l.]*, v. 15, n. 6, p. 934–937, 2005. DOI: 10.1002/adfm.200400514.

SHARMA, Raghunandan; KAR, Kamal K. Particle size and crystallographic orientation controlled electrodeposition of platinum nanoparticles on carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 156, p. 199–206, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.01.046.

SIDDIQUI, Hafsa *et al.* Emerging Electrochemical Additive Manufacturing Technology for Advanced Materials: Structures and Applications. **Materials Today**, *[S. l.]*, v. 70, p. 161–192, 2023. DOI: 10.1016/j.mattod.2023.10.008.

SONG, Zhaoyang; ZHANG, Hongwen; FU, Xiuqing; LIN, Jinran; SHEN, Moqi; WANG, Qingqing; DUAN, Shuanglu. Effect of Current Density on the Performance of Ni-P-ZrO2-CeO2 Composite Coatings Prepared by Jet-electrodeposition. **Coatings**, *[S. l.]*, v. 10, 2020. DOI: 10.3390/coatings10070616.

STĘPIEŃ, Krzysztof; MAKIEŁA, Włodzimierz; ŚWIDERSKI, Jacek. The Study of the Influence of the Tracing Speed on the Result of Surface Roughness Measurement Using the Tactile Method. **Applied Sciences (Switzerland)**, *[S. l.]*, v. 13, 2023. DOI: 10.3390/app132312659.

SUNDARAM, Murali. **Additive manufacturing by LocalizedElectochemical Deposition**, 10,501,857 B2, 2019.

SURYAVANSHI, Abhijit P.; YU, Min Feng. Probe-based Electrochemical Fabrication of Freestanding Cu Nanowire Array. **Applied Physics Letters**, *[S. l.]*, v. 88, 2006. DOI: 10.1063/1.2177538.

TAMUREJO-ALONSO, Purificación; GONZÁLEZ-MARTÍN, María Luisa; PACHA-OLIVENZA, Miguel Ángel. Electrodeposited Zinc Coatings for Biomedical Application: Morphology, Corrosion and Biological Behaviour. **Materials**, *[S. l.]*, v. 16, n. 17, 2023. DOI: 10.3390/ma16175985.

TAN, Yong Jun; LIM, Kim Yong. Understanding and improving the uniformity of electrodeposition. **Surface and Coatings Technology**, *[S. l.]*, v. 167, n. 2–3, p. 255–262, 2003. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00916-7.

TSENG, Yao Tien; LIN, Jing Chie; SHIAN-CHING JANG, Jason; TSAI, Pei Hua; CIOU, Yong Jie; HWANG, Yean Ren. Three-dimensional amorphous Ni−Cr alloy printing by electrochemical Additive manufacturing. **ACS Applied Electronic Materials**, *[S. l.]*, v. 2, n. 11, p. 3538–3548, 2020. DOI: 10.1021/acsaelm.0c00570.

VOLGIN, V. M.; KABANOVA, T. B.; DAVYDOV, A. D. Modeling of Local Maskless Electrochemical Deposition of Metal Microcolumns. **Chemical Engineering Science**, *[S. l.]*, v. 183, p. 123–135, 2018. DOI: 10.1016/j.ces.2018.03.019.

VÖRÖS, Janos; ZAMBELLI, Tomaso; HIRT, Luca; IHLE, Stephan. **Method for Manufacturing a Three-Dimensional Object and pparatus for conducting Said Method**, US 2019 / 0048486 A1, 2019.

WALSH, F. C.; LOW, C. T. J. A Review of Developments in the Electrodeposition of Tin-copper Alloys. **Surface and Coatings Technology**, *[S. l.]*, v. 304, p. 246–262, 2016. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.065.

WALSH, Frank C.; WANG, Shuncai; ZHOU, Nan. The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. **Current Opinion in Electrochemistry**, *[S. l.]*, v. 20, p. 8–19, 2020. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.01.011.

WANG, Fuliang; XIAO, Hongbin; HE, Hu. Effects of Applied Potential and the Initial Gap Between Electrodes on Localized Electrochemical Deposition of Micrometer Copper Columns. **Scientific Reports**, *[S. l.]*, v. 6, 2016. DOI: 10.1038/srep26270.

WANG, Peng; YUAN, Yonghui; XU, Ke; ZHONG, Hongshan; YANG, Yinghui; JIN, Shiyu; YANG, Ke; QI, Xun. Biological applications of copper-containing materials. **Bioactive Materials**, *[S. l.]*, v. 6, n. 4, p. 916–927, 2021. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2020.09.017.

WANG, Yunzhi; XIE, Fang; MA, Sen; DONG, Lianlian. Review of Surface Profile Measurement Techniques Based on Optical Interferometry. **Optics and Lasers in Engineering**, *[S. l.]*, v. 93, p. 164–170, 2017. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2017.02.004.

WANG, Yutao; CHEN, Yuan Liu; WANG, Yuyang; JU, Bing Feng. A Method for Micropipette-Based Meniscus-Confined Electrodeposition of Microstructures Without Nozzle Clogging. **Nanomanufacturing and Metrology**, *[S. l.]*, v. 3, p. 77–82, 2020. DOI: 10.1007/s41871-020-00058-3.

WANG, Yutao; XIONG, Xin; JU, Bing Feng; CHEN, Yuan Liu. Voxelated Meniscus-confined Electrodeposition of 3D Metallic Microstructures. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, *[S. l.]*, v. 174, 2022. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2022.103850.

WEST, Alan C.; MAYER, Steven; REID, Jonathan. A Superfilling Model that Predicts Bump Formation. **Electrochemical and Solid-State Letters**, *[S. l.]*, v. 4, n. 7, 2001. DOI: 10.1149/1.1375856.

What advancements or technologies are emerging to improve the efficiency or quality of electrodeposition? . Rockledge, , Flórida, EUA. Disponível em: https://www.proplate.com/what-advancements-or-technologies-are-emerging-to-improve-the-efficiency-or-quality-of-electrodeposition/. Acesso em: 28 jul. 2025.

WHITEHOUSE, David. **Surfaces and Their Measurement**. London: Hermes Penton Science, 2002.

WŁODARSKI, Maksymiliam; PUTKONEN, Matti; NOREK, Malgorzata. Infrared Absorption Study of Zn-S Hybrid and ZnS Ultrathin Films Deposited on Porous AAO Ceramic Support. **Coatings**, *[S. l.]*, v. 10, 2020. DOI: doi:10.3390/coatings10050459.

WRIGHT, Salem C.; BREA, Courtney; BAXTER, Jefferey S.; SAINI, Sonakshi; ALSAÇ, Elif Pınar; YOON, Sun Geun; BOEBINGER, Matthew G.; HU, Guoxiang; MCDOWELL, Matthew T. Epitaxial Metal Electrodeposition Controlled by Graphene Layer Thickness. **ACS Nano**, *[S. l.]*, v. 18, n. 21, p. 13866–13875, 2024. DOI: 10.1021/acsnano.4c02981.

WU, Yihong; LIN, Haofeng; GONG, Li; CHEN, Boru; WANG, Wei; SHI, Kaiyuan; YANG, Yabin. A Comprehensive Study on the Jet Electrodeposition Method for Fabricating 3D Structures With Overhangs. **Additive Manufacturing**, *[S. l.]*, v. 80, 2024. DOI: 10.1016/j.addma.2024.103956.

WU, Yucheng; XU, Kun; ZHANG, Zhaoyang; GUO, Sheng; DAI, Xueren; GAO, Jian; ZHU, Hao. Study on Application of Laser in Maskless Localized Electrodeposition and Surface Quality Enhancement. **Optics and Laser Technology**, *[S. l.]*, v. 143, 2021. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107383.

WUU, Yee-Min; FAN, Fu-Ren F.; BARD, Allen J. High Resolution Deposition of Polyaniline on Pt with the Scanning Electrochemical Microscope. **J. Electrochem. Soc**, *[S. l.]*, v. 136, n. 3, 1989.

XIA, Fafeng; LI, Qiang; MA, Chunyang; GUO, Xue. Preparation and Characterization of Ni–AlN Nanocoatings Deposited by Magnetic Field Assisted Electrodeposition Technique. **Ceramics International**, *[S. l.]*, v. 46, n. 2, p. 2500–2509, 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.244.

XINCHAO, Li; PINGMEI, Ming; XINMIN, Zhang; WEI, Wang; YANHUA, Zhang; GE, Qin; XINGSHUAI, Zheng; SHEN, Niu. Compressed Air-Film Encircling Jet Electrodeposition with High Deposition Accuracy. **Journal of The Electrochemical Society**, *[S. l.]*, v. 167, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/ab971d.

XU, Jinkai; REN, Wanfei; LIAN, Zhongxu; YU, Peng; YU, Huadong. A Review: Development of the Maskless Localized Electrochemical Deposition technology. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, *[S. l.]*, v. 110, p. 1731–1757, 2020. DOI: 10.1007/s00170-020-05799-5/Published. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s00170-020-05799-5.

XU, Jinlong; ZHANG, Guodong; LV, Jing; GUO, Zexuan; WANG, Fuliang; ZHANG, Yunjie; XU, Jinkai; CHENG, Guanghua. High-efficiency Localized Electrochemical Deposition Based on Ultrafast Laser Surface Modification. **Surface and Coatings Technology**, *[S. l.]*, v. 471, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129923. Disponível em: https://ssrn.com/abstract=4496071.

XU, Junwei; CHEN, Ya; SHEN, Lida; ZHAO, Jiantao; LOU, Guibin; HUANG, Dazhi; YANG, Youwen. Fabrication of Superhydrophobic Stainless-steel Mesh for Oil-water Separation by Jet

Electrodeposition. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, *[S. l.]*, v. 649, 2022. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129434.

YEO, S. H.; CHOO, J. H. Effects of Rotor Electrode in the Fabrication of High Aspect Ratio Microstructures by Localized Electrochemical Deposition. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, *[S. l.]*, v. 11, p. 435–442, 2001. DOI: 10.1088/0960-1317/11/5/301.

YEO, S. H.; CHOO, J. H.; SIM, K. H. A. On the Effects of Ultrasonic Vibrations on Localized Electrochemical Deposition. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, *[S. l.]*, v. 12, p. 271–279, 2002. DOI: 10.1088/0960-1317/12/3/312.

YONG, Li; YUNFEI, Zheng; GUANG, Yang; LIANGQIANG, Peng. Localized Electrochemical Micromachining with Gap Control. **Sensors and Actuators, A: Physical**, *[S. l.]*, v. 108, n. 1–3, p. 144–148, 2003. DOI: 10.1016/S0924-4247(03)00371-6.

ZIMMERMAN, Elizabeth M.; HILL, Sharon. **Method of Jet Plating**, 2,873,232, 1959.

APÊNDICE A
TRABALHOS PUBLICADOS

AMARAL, Leticia B.; QUERINO, Thiago F.; FIOCCHI, Arthur A. Manufatura Aditiva Eletroquímica De Cobre Por Menisco Confinado: Avaliação Da Homogeneidade Do Depósito. **31º Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (POSMEC) da Universidade Federal de Uberlândia.** Uberlândia, out. 2023.

AMARAL, Leticia B.; QUERINO, Thiago F.; FIOCCHI, Arthur A. Influência da Velocidade de Translação do Bocal de Impressão e da Densidade de Corrente Elétrica na Deposição de Manufatura Aditiva Eletroquímica por Jet-ECD. **XLVI Congresso Nacional de Soldagem (CONSOLDA) e 2º Congresso Brasileiro de Manufatura Aditiva (CBMAdi).** Uberlândia, p. 60-67, ago. 2024. Disponível em: https://drive.google.com/file/d/18lzN430G9EaxbvDY-Wzb65gZhX3_2Noz/view Acesso em: 30 ago. 2025

QUERINO, Thiago F.; AMARAL, Leticia B.; SILVA, Rafaela E.; FIOCCHI, Arthur A. Avaliação Da Morfologia E Altura De Deposição De Cobre Impressos Por Jet ECD. **32º Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (POSMEC) da Universidade Federal de Uberlândia.** Uberlândia, out. 2024. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Thiago-querino/publication/388712778_AVALIACAO_DA_MORFOLOGIA_E_ALTURA_DE_DEPOSICAO_DE_COBRE_IMPRESSOS_POR_JET_ECD/links/67ab39934c479b26c9dcff95/AVALIACAO-DA-MORFOLOGIA-E-ALTURA-DE-DEPOSICAO-DE-COBRE-IMPRESSOS-POR-JET-ECD.pdf Acesso em: 30 ago. 2025

QUERINO, Thiago F.; AMARAL, Leticia B.; SILVA, Rafaela E.; FIOCCHI, Arthur A. Study of the Effects of Raising the Temperature of the Electrolytic Solution on Electrochemical Additive Manufacturing of Copper Using Jet ECD. **13º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação (COBEF).** Salvador, mai. 2025.

QUERINO, Thiago F.; AMARAL, Letícia B.; SILVA, Rafaela E.; FIOCCHI, Arthur A. Effects of Electrolyte Temperature on Jet ECD of Copper Monolayers in Electrochemical Additive Manufacturing. **Advances in Manufacturing Engineering Research: Selected Works from COBEF 2025.** Cham: Springer, 2026. p. 93–106. https://doi.org/10.1007/978-3-032-09858-0