

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Eletr deposição de revestimentos compósitos de Cu – AlO(OH).
Thaís G. de Lima¹, Dalva C.B do Lago², Deborah V. Cesar³, Lilian F. de Senna⁴.

Abstract

The electrodeposition of composite coatings has a great importance nowadays due to the high mechanical strength of these coatings which allows their wide application in aerospace and in advanced applications of surface finish. However, it is a very complex process to obtain these coatings by electrodeposition since the oxide particles to be incorporated should be kept in suspension during all the deposition process. In this work, Cu composite coatings AlO(OH) were produced using an electrolytic bath consisting of CuSO₄ 0.02 mol/L and K₄P₂O₇ 0.90 mol/L (pH=8.16), in which 20 g/L of boehmite nanoparticles (AlO(OH), Sasol) were added and maintained in suspension during the experiments under controlled agitation speed. The conditions for the production of composite coatings were selected from the curves of cathodic potentiodynamic polarization and arranged in an experimental composite design 2³. It was found that the linear variation of the current density had a positive impact on the content of AlO(OH), indicating that this is a key factor in the incorporation of boehmite particles in the coating.

Keywords: electrodeposition, composite coatings, rotate electrode, boehmite.

Resumo

A eletr deposição de revestimentos compósitos tem grande importância atualmente devido à elevada resistência mecânica destas camadas, permitindo sua grande aplicação no setor aeroespacial e em aplicações avançadas de acabamento de superfície. No entanto, a obtenção destes revestimentos por eletr deposição é um processo muito complexo, pois as partículas do óxido a serem incorporado devem ser mantidas em suspensão durante todo o processo de deposição. Neste trabalho, foram produzidos revestimentos compósitos Cu-AlO(OH), utilizando um banho eletrolítico constituído de CuSO₄ 0,02 mol/L e K₄P₂O₇ 0,90 mol/L (pH = 8,16), no qual 20 g/L de nanopartículas de boehmita (AlO(OH), Sasol) foram adicionadas e mantidas em suspensão durante os experimentos sob velocidade de agitação controlada. As condições para a produção dos revestimentos compósitos foram selecionadas a partir das curvas de polarização potenciodinâmica catódicas, e arranjadas na forma de um planejamento composto central 2³. Verificou-se que a variação linear da densidade de corrente influenciou

¹ Aluna do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química/Doutorado - UERJ

² Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

³ Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

⁴ Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

de forma positiva no teor de $\text{AlO}(\text{OH})$, indicando ser este um fator fundamental na incorporação das partículas de boehmita no revestimento.

Palavras-chave: eletrodeposição, revestimento compósito, eletrodo rotatório, boehmita.

Introdução

O cobre é um dos metais estruturais mais utilizados para diversas aplicações técnicas devido à sua excelente condutividade elétrica e térmica, boa ductilidade e elevada resistência à corrosão e à oxidação. No entanto, a baixa resistência mecânica do cobre, particularmente à alta temperatura, e a sua baixa resistência ao desgaste mecânico limitam seu campo de aplicação (1). A fim de expandir a área de aplicação do cobre, seja como material maciço ou como revestimento, e modificar suas propriedades eletrolíticas e tribológicas, partículas de materiais cerâmicos (por exemplo, SiC , WC , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZrB_2 , MoS_2 , TiO_2), metálicos ou intermetálicos (Cr e ZrC_2), poliméricos (poliacrilonitrila), grafita, nanofibras de carbono e microcápsulas contendo lubrificantes vêm sendo incorporadas ao cobre (1,2,3), produzindo assim materiais e revestimentos compósitos.

Revestimentos compósitos, constituídos por partículas e/ou fios não metálicos ou metálicos dispersos numa matriz de metal, podem proporcionar uma melhor resistência à corrosão e à abrasão, autolubrificação e estabilidade à alta temperatura, bem como um melhor desempenho do material revestido como contatos elétricos e catalisadores, se comparados com o metal puro (4). O tipo de partícula a ser introduzido na matriz metálica depende das propriedades requeridas para aplicação e a elaboração destes revestimentos, visando a associação de propriedades da partícula e da matriz. Dessa forma, obtém-se um revestimento compósito com características distintas daquelas que seriam possíveis somente com a partícula ou com a matriz metálica (5).

Entre as técnicas mais utilizadas para a produção de revestimentos compósitos está a técnica da codeposição eletroquímica, que consiste na incorporação de partículas condutoras, semicondutoras ou não condutoras à matriz metálica durante o processo de eletrodeposição (3,6,7). A grande dificuldade de propor mecanismos para elucidar o modo de incorporação destas partículas recai na explicação física que justifique a dependência de alguns parâmetros que exercem influência direta no processo de deposição, tais como a densidade de corrente, concentração das partículas no banho, agitação da suspensão, pH, temperatura, entre outros (8,9,10).

Contudo, na maioria das vezes, apenas um dos parâmetros é variado, enquanto outros são mantidos constantes. Desse modo, não é possível verificar as interações entre mais de um parâmetro ao mesmo tempo (11). Assim, o presente estudo visa a produção de revestimentos compósitos de Cu/AlOOH por codeposição eletroquímica, empregando um planejamento composto central 2^3 para a otimização de parâmetros de deposição (densidade de corrente, velocidade de agitação e tempo de agitação prévia). O objetivo é contribuir para a melhor compreensão dos processos de deposição que envolvem a eletrodeposição de codepósitos Me/partícula cerâmica.

Metodologia

Ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizados empregando uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho usado foi um disco de aço ao carbono AISI 1028, com área exposta de $7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, o qual foi imerso em uma solução composta de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,90 mol/L e CuSO_4 0,02 mol/L (pH = 8,16), com adição de 20 g/L de AlO(OH) . Como contraeletrodo foi utilizada uma placa de cobre de área $3,21 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ enquanto que o potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS). Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente, em diferentes velocidades de agitação (800 rpm, 1000 rpm, 1200 rpm e 1400 rpm) e diferentes tempos de agitação prévia (1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h). A partir das curvas de polarização foram selecionados valores de densidade de corrente (i), tempo de agitação prévia (t) e velocidade de agitação (A), objetivando verificar as melhores condições para a produção dos revestimentos compósitos.

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados a partir do planejamento composto central 2^3 , apresentado na Tabela 1, avaliando-se quantitativamente a influência das variáveis independentes (densidade de corrente, i , tempo de agitação prévia, t , e velocidade de agitação, A) sobre a eficiência de corrente catódica (E_f), teores do cobre (%m/m Cu) e de Boehmita (%m/m AlO(OH)) no revestimento compósito. Após os ensaios de eletrodeposição, os revestimentos foram solubilizados em HNO_3 65 % v/v, sendo o cobre posteriormente analisado por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) e o alumínio por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A partir destes dados, foram obtidas as massas depositadas para cada um dos componentes metálicos dos revestimentos (Cu e Al), bem como a massa total do depósito e conseqüentemente, a massa de AlO(OH) .

Para a análise da estatística dos dados experimentais foi usado o *software* STATISTICA for Windows, versão 7.0. A Equação 1 representa o modelo correspondente a superfície quadrática completa entre as respostas e os fatores.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (1)$$

onde \hat{y} é a variável predita (E_f , %m/m Cu e %m/m AlO(OH)), x_1 corresponde à A , x_2 corresponde ao t , x_3 representa i , $x_i x_j$ é o termo da interação entre dois dos parâmetros estudados, b_i são coeficientes da equação. Tal equação foi aplicada para todas as variáveis, utilizando, com base no teste t (95 % de confiança), todos os efeitos que exerçam influência significativa ($p < 0,05$).

Tabela 1: Matriz de experimentos do planejamento composto central 2^3 e valores reais empregados no planejamento.

Ensaio	Variável Codificada			Variáveis Reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	A (rpm)	t (min)	i (A/m ²)
1	-1	-1	-1	1000	120	7
2	-1	-1	+1	1000	120	21
3	-1	+1	-1	1000	360	7
4	-1	+1	+1	1000	360	21
5	+1	-1	-1	1300	120	7
6	+1	-1	+1	1300	120	21
7	+1	+1	-1	1300	360	7
8	+1	+1	+1	1300	360	21
9	0	0	0	1150	240	14
10	0	0	0	1150	240	14
11	0	0	0	1150	240	14
12	-1,68	0	0	898	240	14
13	+1,68	0	0	1402	240	14
14	0	-1,68	0	1150	38	14
15	0	+1,68	0	1150	441	14
16	0	0	-1,68	1150	240	2,2
17	0	0	+1,68	1150	240	25,8

Resultados e discussão

Curvas de Polarização Potenciodinâmica Catódica

As curvas de polarização potenciodinâmica catódica do substrato de aço levantadas no meio contendo Cu(II)-K₂P₂O₇ + partículas de bohemita, em diferentes valores de A, são apresentadas na Figura 1.

Independente do tempo de agitação prévia utilizado, o potencial de circuito aberto verificado nas curvas levantadas a 800 rpm (Figura 1A) foi menos negativo que para as curvas obtidas em outras velocidades de agitação, o que poderia representar maior facilidade na redução dos íons cobre e, provavelmente, maior incorporação das partículas de bohemita. Embora os perfis das curvas não sejam muito diferenciados, é possível verificar que as curvas obtidas nas velocidades de agitação de 800 rpm, 1000 rpm e 1200 rpm (Figuras 1A, 1B e 1C, respectivamente) apresentaram variações nos potenciais com o tempo de agitação prévia na

região em que a deposição do cobre é considerada como sendo controlada por transferência de massa (nas Figuras 1A e 1B, entre -1,2 V (ESS) e -1,4 V (ESS) aproximadamente), sugerindo que, nestas condições de A , o parâmetro t pode afetar a deposição do cobre e, conseqüentemente, o carregamento das partículas de boehmita para a superfície do eletrodo.

Embora uma polarização do substrato no tempo de 4 h de agitação prévia também tenha ocorrido nessa mesma região, na condição de 1200 rpm (Figura 1C), estes efeitos parecem diminuir com a velocidade de agitação, como pode ser também notado nas curvas levantadas a 1400 rpm (Figura 1D). O aumento da velocidade de agitação do eletrólito é considerado um fator fundamental para a estabilização das partículas em suspensão, principalmente em casos onde o seu valor absoluto de potencial zeta é baixo (12).

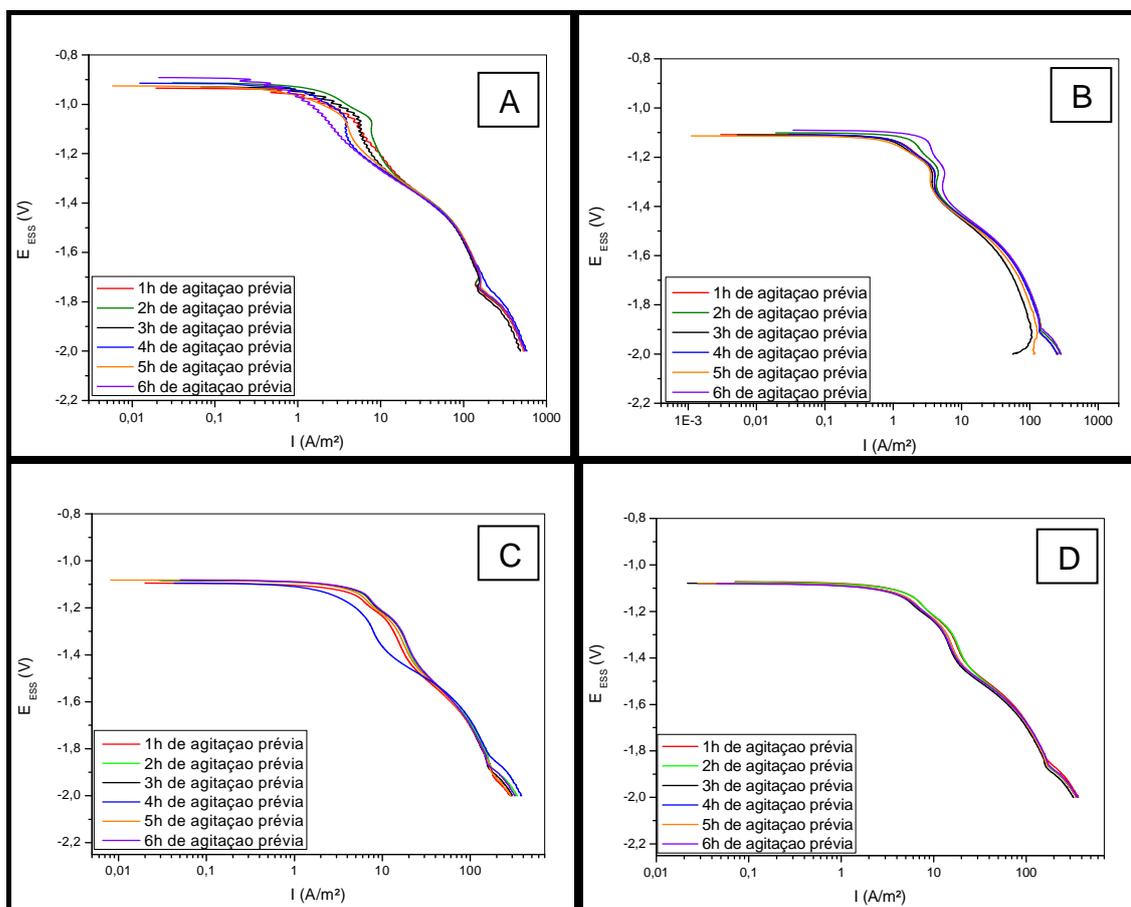


Figura 1- Curvas de polarização potenciodinâmica do banho de CuSO_4 0,02 mol/L, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,90 mol/L e 20 g/L de $\text{AlO}(\text{OH})$ sob velocidade de agitação de (A) 800 rpm, (B) 1000 rpm, (C) 1200 rpm e (D) 1400 rpm. Velocidade de varredura = 1 mV/s.

Eletr deposição dos Revestimentos Compósitos Cu- AIO(OH)

Eficiência de Corrente Catódica (E_f)

A Figura 2A apresenta o diagrama de Pareto para a variável E_f com base no planejamento apresentado na Tabela 1. A magnitude de cada efeito é apresentada em colunas e a linha transversal às colunas, correspondente ao valor de $p = 0,05$, indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico. Com 95 % de confiança foi observado que nenhum dos parâmetros estudados influenciou E_f , exceto o valor médio (b_0), conforme apresentado na **Equação 2**. Isso significa que os valores de eficiência de corrente catódica são independentes de i , A e t .

$$E_f = 70,2 \quad (2)$$

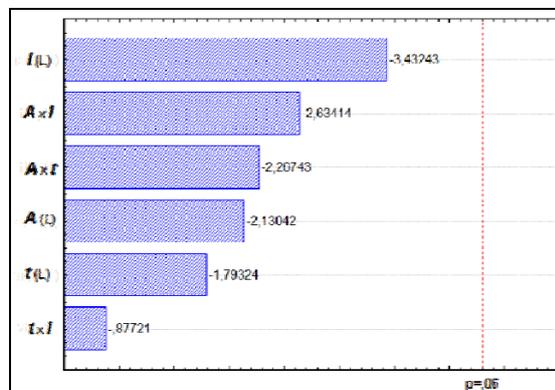


Figura 2 - Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial. Variável: Eficiência de Corrente Catódica no revestimento (E_f)

Teor de Cobre no Revestimento Compósito (% m/m Cu)

A Figura 3 apresenta o diagrama de Pareto e as superfícies de resposta para o % *m/m Cu* a partir da eletr deposição do revestimento compósito com base na matriz de planejamento da Tabela 1.

O diagrama de Pareto (Figura 3A) mostra que as interações entre A e i ($p < 0,03$) e entre A e t ($p < 0,03$), assim como o parâmetro i ($p < 0,03$), influenciaram significativamente e de forma negativa no teor de cobre depositado. A **Equação 3** apresenta os resultados do ajuste do modelo nesse estudo. Esse resultado indica a variação dos parâmetros A e t ou A e i em direções opostas, ou ainda o decréscimo de i causaria um aumento no teor de cobre no revestimento compósito, com pode também ser verificado nas Figuras 3B a 3D, onde são apresentadas as superfícies de resposta para o % *m/m Cu* no revestimento.

$$\% \text{ m/m Cu} = 89,8 - 0,8 i - 1,1 At - 1,1 Ai \quad (3)$$

Geralmente, baixos valores de i e elevados valores de A são condições que favorecem a deposição de cobre. Verifica-se pela Figura 1 que nos baixos valores de i empregados no presente planejamento (Tabela 1), o íon Cu^{2+} , mesmo complexado, deposita-se facilmente. Por outro lado, o aumento de A favorece a remoção do ligante da superfície do substrato, dificultando o bloqueio dos sítios ativos de redução na superfície do substrato (13,14). Adicionalmente, um decréscimo de A e um aumento de i também poderiam elevar os valores da variável % m/m Cu pela incorporação direta do complexo e sua posterior redução (17). Em banho de citrato de sódio para a produção de ligas de cobre, Ferreira *et al.* (2007) e Silva *et al.* (2008) verificaram esse mesmo comportamento, relacionando o aumento de % m/m Cu com a incorporação direta do complexo Cu-Cit que ocorria em elevados valores de i (15,16,17). O decréscimo de A , por sua vez, dificultaria a remoção deste complexo da superfície do eletrodo. Embora não tenham sido realizados experimentos diretamente com banhos de cobre e pirofosfato, não se pode descartar essa explicação para os resultados obtidos.

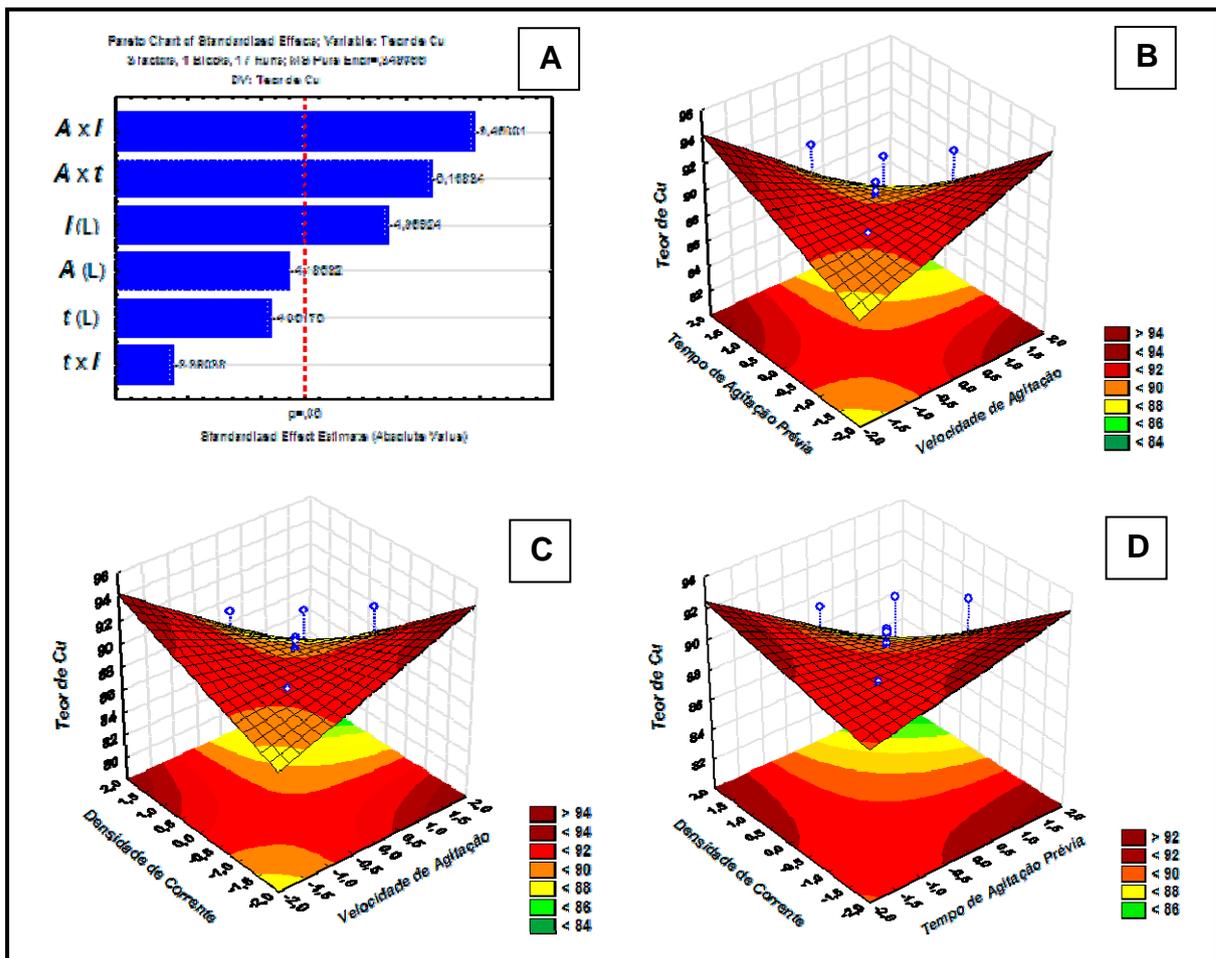


Figura 3 - (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; **(B)** Superfície de resposta da interação entre t e A ; **(C)** Superfície de resposta da interação entre i e A ; **(D)** Superfície de resposta da interação entre i e t . Variável: Teor de Cobre no revestimento (% m/m Cu).

A relação oposta observada entre A e t pode envolver a estabilização das partículas em suspensão e sua posterior incorporação ao revestimento, o que é favorecido em elevados valores de A e t (13,18). O aumento de um dos fatores e o decréscimo do outro poderia contribuir para uma desestabilização da suspensão, favorecendo a deposição do revestimento com menores teores de boehmita e maiores teores de cobre.

Teor de Boehmita no Revestimento Compósito (% m/m AlO(OH))

Os resultados do planejamento de experimentos em termos de % m/m AlO(OH) são apresentados na Figura 4. O diagrama de Pareto (Figura 4A) também mostra que as interações entre a A e t ($p < 0,03$) e entre A e i ($p < 0,03$), assim como a variação linear de i ($p < 0,04$), influenciaram significativa e positivamente no teor de boehmita (% m/m AlO(OH)) incorporado no revestimento compósito. A **Equação 4** apresenta os resultados do modelo proposto para esse estudo.

$$\% m/m \text{ AlO(OH)} = 10,1 + 0,8 I + 1,1 At + 1,1 AI \quad (4)$$

Considerando que o revestimento é composto apenas de cobre e boehmita, é esperado que os coeficientes desta equação, com exceção do coeficiente b_0 , sejam os mesmos verificados na **Equação 3**, porém com o sinal oposto. Desse modo percebe-se que a deposição de cobre e a incorporação de boehmita tendem a acontecer em função de efeitos opostos dos parâmetros de deposição. Isso poderia explicar o fato de não haver diferenças significativas dos efeitos sobre E_f , visto que as tendências de deposição dos constituintes do revestimento praticamente se cancelariam.

O aumento em i mostrou ser um fator fundamental para o aumento do % m/m AlO(OH) no depósito, principalmente se combinado com o aumento dos outros parâmetros de deposição variados. Em concordância com o presente trabalho, Bund e Thiemig (2007) verificaram que, mantendo constante a concentração das partículas γ - alumina em suspensão, o aumento da densidade de corrente estimulou a incorporação de alumina no codepósito de níquel/alumina sobre um disco de cobre, a partir de um banho de pirofosfato (19).

As superfícies de resposta (Figuras 4B, 4C e 4D) mostram as tendências (aumento simultâneo de t e A , i e A , e i e t) para a melhor incorporação de boehmita no revestimento compósito. Conforme já mencionado, elevados valores de t e A estabilizam as partículas em suspensão e podem contribuir para sua maior incorporação no depósito (13,18). Adicionalmente, a quantidade de partículas depositadas é governada pelo seu fluxo para a superfície do metal (19). Isso pode ocorrer pela ação simultânea de i e A . Finalmente, maiores valores de t e i podem estabilizar a suspensão e aumentar o fluxo das partículas para o revestimento.

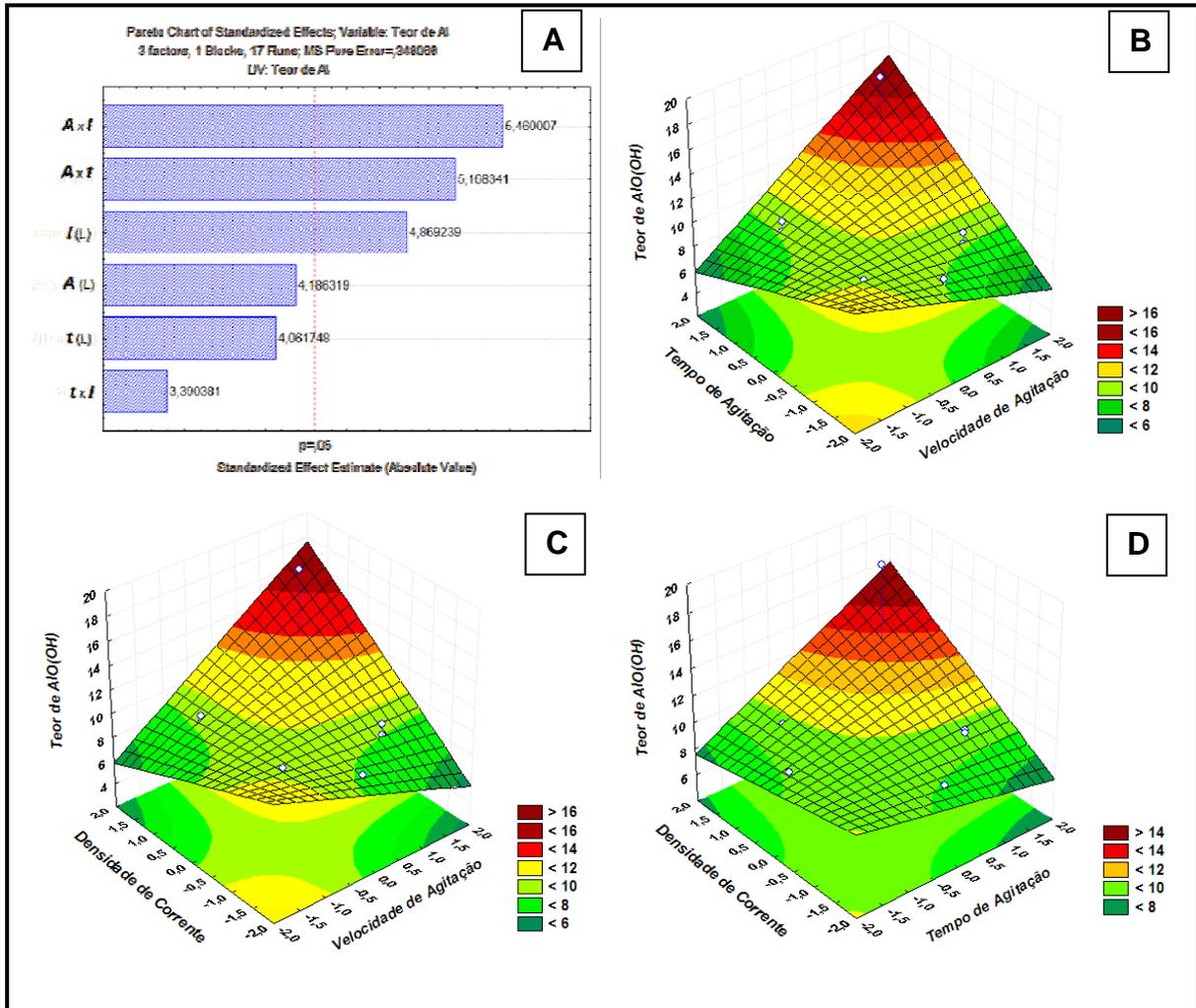


Figura 4 - (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; **(B)** Superfície de resposta da interação entre t e A ; **(C)** Superfície de resposta da interação entre i e A ; **(D)** Superfície de resposta da interação entre i e t . Variável: Teor de boehmita no revestimento (% m/m AlO(OH)).

Conclusões

Os resultados da análise estatística do planejamento composto central nas condições estudadas mostraram que menores valores de i e elevados valores de A são condições que favorecem a deposição de cobre em banhos de pirofosfato. O parâmetro i também influenciou de maneira linear e positiva no teor de AlO(OH), indicando ser um fator fundamental na incorporação das partículas de boehmita. Maiores valores de t e i podem estabilizar a suspensão e aumentar o fluxo das partículas para o revestimento.

A quantidade de boehmita nos revestimentos produzidos aumentou com a elevação de A , t e i . Foram obtidos revestimentos com teores entre 8 % m/m e 18 % m/m de AlO(OH).

Referências bibliográficas

- (1) WANG, Y.L.; WAN, Y.Z.; ZHAO, S.M.; TAO, H.M.; DONG, X.H. Electrodeposition and characterization of Al₂O₃-Cu(Sn), CaF₂-Cu(Sn) and talc-Cu(Sn) electrocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.160, p. 162-166, 1998.
- (2) ROBIN, A.; SANTANA, J.C.P.; SARTORI, A.F. Characterization of copper-silicon nitride composite electrocoatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.40, p. 507-513, 2010.
- (3) STANKOVIC, V.D.; GOJO, M. Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles. **Surface and Coatings Technology**, v.81, p. 225-232, 1996.
- (4) KHAN, T.R., ERBE, A., AUINGER, M., MARLOW, F., ROHWERDER, M. Electrodeposition of zinc-silica composite coatings: challenges in incorporating functionalized silica particles into a zinc matrix. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.12, p.1-9, 2011.
- (5) MUSIANI, M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials Science. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3397-3402, 2000.
- (6) OLIVEIRA, R.S.; PINHEIRO, M.A.S. Caracterização de Materiais Compósitos. Trabalho apresentado. **Anais... XI CREEM**, Instituto Politécnico, Nova Friburgo, RJ, 30 de agosto a 3 set., 2004.
- (7) NOWAK, P.; SOCHA, R.P.; KAISHEVA, M.; FRANSAER, J.; CELIS, J-P.; STOINOV, Z. Electrochemical investigation of the codeposition of SiC and SiO₂ particles with nickel. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 30, p. 429 – 437, 2000.
- (8) GUGLIELMI, N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolyte baths. **Journal of the Electrochemical Society**, v.119, p.1009 – 1012, 1972.
- (9) CELIS, J.P.; ROOS, J.R.; BUELENS, C. A mathematical model for the electrolyte codeposition of particles with a metallic matrix. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 134, p. 1402 – 1408, 1987.
- (10) MALFATTI, C.F. Elaboração e Caracterização de Nanocompósitos Ni-P-SiC/Eletrodepositados. 147p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2004.
- (11) SENNA, L.F.; LUNA, A.S. Experimental Design and Response Surface analysis as Available Tools for Statistical Modeling and Optimization of Electrodeposition Processes – Chapter 7 em SEBAYANG, D.; HASAN, S.B.H. First Published, April, 2012, printed in Croatia.
- (12) LENCINA-GARCÍA, E.; URRUTIA-GARCÍA, I, Díez, J.A.; SALVO, M.; SMEACETTO, F.; GAUTIER, G.; SEDDON, R.; MARTIN, R. Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC compositionally graded multilayered coatings. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 2556 – 2562, 2009.
- (13) GHORBANI, M.; MAZAHERI, M.; KHANGHOLI, K.; KHARAZI, Y. Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v.148, p. 71-76, 2001.
- (14) FARIAS, L.T., LUNA, A.S., SENNA, L.F., LAGO, D.C.B. Eletrodeposição de ligas de Cu-Zn em eletrólitos de pirofosfato. **Anais... 8ª COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos**, Salvador, Bahia, 2005.
- (15) FERREIRA, F. B. A.; SILVA, F. L. G.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition

- parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 473-481, 2007.
- (16) SILVA, F. L. G; CRUZ, V. G. M.; GARCIA, J. R.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Co alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 38. n. 12. p. 1763–1769. Dec., 2008.
- (17) CHAISSANG E, QUANG KV, WIART R. Kinetics of copper electrodeposition in citrate electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 16, p. 591 – 604, 1986.
- (18) TUAWERI, T.J.; WILCOX, G.D. Behaviour of Zn-SiO₂ electrodeposition in the presence of N,N – dimethyldodecylamine. **Surface & Coatings Technology**. v. 200, p. 5921 – 5930, 2006.
- (19) BUND, A.; THIEMIG, D. Influence of bath composition and pH on the electrodeposition of alumina nanoparticles and nickel. **Surface & Coatings Technology**. v. 201, p. 7092 – 7099, 2007.
- (20) SABRI, M.; SARABI, A.A.; KONDELO, S.M.N. The effect of sodium dodecyl sulphate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings. **Materials Chemistry and Physics**. v. 136, p. 566 – 569, 2012
- (21) LIMA, T.G. Eletrodeposição de revestimentos funcionais compósitos Cu/partículas de óxidos de alumínio. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 2013.