



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

VICTOR DE LIMA BELLIA

**ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE O COBRE E O FERRO COMO METAIS
INDUTORES NA ELETRODEPOSIÇÃO DO TUNGSTÊNIO E NA FORMAÇÃO DAS
LIGAS METÁLICAS DE Cu-W E Fe-W**

Campinas

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

**ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE O COBRE E O FERRO COMO METAIS
INDUTORES NA ELETRODEPOSIÇÃO DO TUNGSTÊNIO E NA FORMAÇÃO DAS
LIGAS METÁLICAS DE Cu-W E Fe-W**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Victor de Lima Bellia

Orientador: Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

ESSE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO VICTOR DE LIMA BELLIA E
ORIENTADA PELO PROF. DR. AMBRÓSIO
FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO

Campinas
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

B417a Bellia, Victor de Lima, 1991-
Análise comparativa entre o cobre e o ferro como metais indutores na eletrodeposição do tungstênio e na formação das ligas metálicas de Cu-W e Fe-W / Victor de Lima Bellia. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Eletrodeposição. 2. Tungstênio. 3. Cobre. 4. Ferro. 5. Corrosão. I. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Comparative analysis among copper and iron as inductor metals for tungsten electrodeposition and in the formation of Cu-W and Fe-W metallic alloys

Palavras-chave em inglês:

Electrodeposition

Tungsten

Copper

Iron

Corrosion

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto [Orientador]

Gustavo Doubek

Adriano Luiz Tonetti

Data de defesa: 01-12-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Victor de Lima Bellia e aprovada no dia 1º de dezembro de 2017 pela Comissão Examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto – Orientador

Prof. Dr. Gustavo Doubek – FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti – FEC/UNICAMP

A Ata da Defesa com as assinaturas dos membros da Comissão Examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, que tanto me apoiaram nessa longa caminhada

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor doutor Ambrósio Florêncio de Almeida Neto, por toda a ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

À minha família, Rodolfo, Cintia, Thais e Liz, pelo suporte emocional nos momentos bons e ruins.

Aos meus colegas do LabPEA, Mariana, Sara, Thayane, Lucas, Josiel, Daniella, Fernando, Camila, Leticia e Lorrane, pela amizade e suporte no trabalho.

Aos meus colegas de república, Dornelas, Felipe, Gustavo, Matheus, Mauro e Rafael, meus irmãos por escolha.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Materiais metálicos utilizados na indústria apresentam redução de durabilidade e de aplicabilidade devido aos contínuos processos de corrosão a que estão submetidos. Para minimizar esses efeitos, é possível utilizar revestimentos com outros materiais metálicos. A eletrodeposição de ligas metálicas é uma técnica amplamente utilizada para esse fim. Por esse método, íons metálicos em uma solução são reduzidos a suas formas elementares, e depositados na superfície de um eletrodo, feito do material metálico no que se deseja impedir a corrosão. O objetivo desse trabalho é estudar as codeposições induzidas de tungstênio por cobre e ferro, produzindo ligas binárias desses metais por método eletroquímico. A otimização do processo foi obtida pelo estudo de parâmetros operacionais do sistema, em diferentes planejamentos experimentais, analisando a influência desses sobre a eficiência de eletrodeposição e sobre as propriedades anticorrosivas. Para a liga de cobre e tungstênio, o planejamento experimental realizado promoveu a variação das concentrações de cobre, entre as concentrações de 0,0015 e 0,1 mol/L, e tungstato de sódio, entre as concentrações de 0,15 e 0,35 mol/L, e a densidade de corrente, entre os valores de 75 e 125 mA/cm². O planejamento para a liga de ferro e tungstênio avaliou as concentrações de tungstato de sódio, entre os valores de 0,1 e 0,3 mol/L, e de citrato de amônio, entre 0,1 e 0,3 mol/L, no banho eletrolítico. As ligas foram depositadas sobre a superfície de cobre. Os materiais foram caracterizados quanto à morfologia, cristalinidade, composição química, resistência à polarização e resistência à corrosão, esses dois últimos apenas para a liga com ferro. As ligas de cobre e tungstênio apresentaram aspecto fosco, composição variando de 1 a 30% de tungstênio em massa, eficiência de deposição no intervalo de 1 a 55% e estrutura cristalina. As ligas de ferro apresentaram aspecto brilhante, composição na faixa de 64 a 70% de tungstênio, eficiência de deposição entre 10 a 12%, estrutura amorfa, resistência a polarização entre 6926,79 e 9924,046 ohm*cm², passivação em potenciais acima do potencial de corrosão e comportamento de impedância controlado por transferência de massa difusiva em baixas frequências da onda de corrente alternada.

Palavras-chave: eletrodeposição, tungstênio, cobre, ferro, corrosão.

ABSTRACT

Metallic materials applied in industry have their durability and applicability reduced, due to the continuous corrosion process they are submitted. In order to minimize these effects, coating the metallic material is a viable option. Electrodeposition of metallic alloys is a widely applied technique for this purpose. By this method, metallic ions from a water solution are reduced to their elementary forms, and deposited over the surface of the metallic material desired to be protected. The goal of this study is to analyze the induced codeposition of the copper-tungsten and the iron-tungsten alloy, producing binary alloys from an electrochemical method. Process optimization was achieved with the study of some system operational parameters over different experimental planning, analyzing their influence over electrodeposition efficiency and over anticorrosive properties. For the copper-tungsten alloy, the experimental planning was over the current density, in the values of 75 to 125 ma/cm², and copper and tungstate concentrations, respectively in the values of 0,0015 to 0,1 mol/L and 0,15 to 0,35 mol/L. Experimental planning for iron-tungsten alloy evaluated the ammonium citrate and the tungstate concentrations in the electrolytical bath, both in the range of 0,1 to 0,3 mol/L. The alloys were deposited over a copper plating surface. Produced materials were characterized as their morphology, crystallinity, chemical composition, polarization and corrosion resistance, the last two only for alloys containing iron. Copper tungsten alloys had a darksome appearance, composition varying between 1 and 30% of tungsten in mass basis, efficiency in the interval of 1 and 55% and crystalline structure. The iron-tungsten alloys presented a bright surface, composition in the range of 64 to 70% of tungsten, efficiency between 10 and 12%, amorphous structure, polarization resistance among 6926,79 and 9924,046 ohm*cm², passivation for potentials higher than the corrosion potential and impedance behavior controlled by diffusive mass transfer in low frequency alternate current.

Key-words: electrodeposition, tungsten, copper, iron, corrosion.

Lista de Figuras

Figura 1: Potencial e corrente de corrosão (adaptada de Wolyneç, 2002)	18
Figura 2: Efeito da queda ôhmica (adaptada de Wolyneç, 2002)	19
Figura 3: Estrutura da dupla camada elétrica (adaptada de West, 1970)	22
Figura 4: Curva de polarização (adaptada de Wolyneç, 2002)	24
Figura 5: Ensaio de corrosão (adaptada de Gentil, 2007)	25
Figura 6: Impedância real e imaginária (adaptada de Gentil, 2007)	27
Figura 7: Diagrama de Nyquist com impedância de Warburg	28
Figura 8: Obtenção dos eletrodos e haste de metal	36
Figura 9: Substrato de cobre antes e depois dos tratamentos (PORTO, 2016)	37
Figura 10: Montagem experimental do sistema de eletrodeposição (MOREIRA et al., 2015 ...)	38
Figura 11: Espécies químicas de tungstênio em função do pH (a) banho com cobre (b) banho com ferro	44
Figura 12: Espécies químicas de cobre em função do pH (a) concentrações de cobre e tungstato no nível -1 (b) concentrações no nível +1	45
Figura 13: Espécies químicas de ferro em função do pH (a) variáveis no nível -1 (b) variáveis no nível +1	45
Figura 14: Região lisa do depósito de cobre e tungstênio	47
Figura 15: Região esponjosa do depósito de cobre e tungstênio	47
Figura 16: Liga de cobre e tungstênio com duas estruturas distintas	48
Figura 17: Micrografia de liga Fe-W com presença de micro falha	51
Figura 18: Micrografia de uma liga Fe-W, com destaque para os grãos	51
Figura 19: espectros de difração de raios X para as ligas obtidas	52
Figura 20: Curvas de Tafel para as ligas Fe-W	54
Figura 21: Diagrama de Nyquist para os experimentos 1, 3, 4 e 7 da liga Fe-W	55
Figura A.F.1: Diagrama de Pareto para o planejamento 1 para a eficiência de deposição	65
Figura A.F.2: Diagrama de Pareto para o planejamento 1 para a composição	67
Figura A.F.3: Diagrama de Pareto do planejamento 2 para a eficiência de deposição	68
Figura A.F.4: Diagrama de Pareto do planejamento 2 para a composição	70

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores utilizados no planejamento 1	39
Tabela 2: Composição dos banhos do primeiro planejamento	39
Tabela 3: Valores utilizados no planejamento 2	40
Tabela 4: Composição dos banhos do segundo planejamento	40
Tabela 5: Resultados do planejamento 1	46
Tabela 6: Resultados do planejamento 2	49
Tabela 7: Resultados de corrosão para a liga Fe-W	53
Tabela A.T.1: ANOVA para o modelo da eficiência de deposição da liga Cu-W	66
Tabela A.T.2: ANOVA para o modelo da composição da liga Cu-W	67
Tabela A.T.3: ANOVA para o modelo da eficiência de deposição da liga Fe-W	69
Tabela A.T.4: ANOVA para o modelo da composição da liga Fe-W	70

Símbolos utilizados

- DRX: Difração de raios X
- MEV: Microscópio eletrônico de varredura
- EDX: Energia dispersiva de raios X (EDX)
- E: potencial elétrico
- i : densidade de corrente elétrica
- Ω : resistência elétrica
- T: temperatura
- R: constante dos gases
- G: energia de Gibbs
- K: constante de equilíbrio
- a: atividade química
- W: trabalho
- q: carga elétrica
- n: número de oxidação
- F: Constante de Faraday
- H: entalpia
- S: entropia
- U: energia interna
- P: pressão
- v: volume
- c: concentração
- PHI: plano de Helmholtz interno
- PHE: plano de Helmholtz externo
- CGC: camada de Gouy-Chapman
- DHC: dupla camada de Helmholtz
- η : sobrepotencial de polarização
- α : coeficiente de simetria
- V: Volts
- b: coeficiente de Tafel
- θ : ângulo
- w: frequência
- Hz: Hertz

- Z: impedância
- j: número imaginário
- C: capacitância
- °C: Graus Celsius
- g: grama
- cm: centímetro
- A: Ampére
- Pa: Pascal
- pH: potencial hidrogeniônico
- HV: Dureza Vickers
- rpm: rotações por minuto
- L: litro
- C: Coulomb
- Q_i : carga do metal
- Q_u : carga útil
- Q_t : carga total
- I: corrente elétrica
- t: tempo
- m: a massa do metal depositado
- M: a massa atômica do metal
- ϵ : Eficiência farádica de deposição
- s: segundo
- λ : comprimento de onda
- d_{cri} : distância de planos cristalinos
- Å: angstrom
- ANOVA: análise de variância
- GL: graus de liberdade

SUMÁRIO

1. Introdução e Objetivos.....	14
1.1. Objetivos	15
2. Revisão Bibliográfica	16
2.1. Corrosão	16
2.1.1. Oxidação e redução	16
2.1.2. Potencial de corrosão e queda ôhmica.....	17
2.1.3. Espontaneidade das reações eletroquímicas	19
2.2. Polarização.....	21
2.2.1. Dupla camada elétrica	21
2.2.2. Potencial e densidade de corrente de polarização	22
2.2.3. Formas de polarização	23
2.2.4. Resistência à polarização e impedância eletroquímica.....	24
2.2.5. Impedância de Warburg.....	27
2.3. Ligas de tungstênio	28
2.3.1. Ligas Binárias	29
2.3.2. Ligas Ternárias	32
2.3.3. Indutores não usuais	34
2.4. Publicações do grupo de pesquisa	35
3. Material e Métodos	36
3.1. Substrato	36
3.2. Especificação química dos banhos	37
3.3. Procedimento experimental	38
3.4. Planejamento experimental.....	38
3.4.1. Efeito das concentrações de cobre e tungstênio	38
3.4.2. Efeito das concentrações de citrato de amônio e tungstato de sódio na liga de ferro e tungstênio	39
3.5. Eficiência de eletrodeposição	40
3.6. Ensaio de corrosão	41
3.7. Caracterização das ligas metálicas	41
3.7.1. Difração de Raios X (DRX)	41
3.7.2. Microscopia eletrônica de varredura	42

3.8. Análises estatísticas	43
4. Resultados e Discussão.....	44
4.1. Espécies metálicas do banho eletrolítico	44
4.2. Eletrodeposição das ligas metálicas	45
4.2.1. Ligas de Cu-W	45
4.2.2. Ligas de Fe-W	48
4.3. Cristalinidade dos revestimentos	52
4.4. Resistência à polarização.....	52
4.5. Impedância.....	54
5. Conclusão	56
6. Produção científica	57
6.1. Artigo submetido em periódico internacional	57
6.2. Trabalho aceito para apresentação e publicação em anais de congresso.....	57
7. Sugestões para trabalhos futuros	58
8. Referências Bibliográficas.....	59
Anexos	65
A.1. Análise estatística da eficiência de deposição das ligas de cobre e tungstênio ..	65
A.2. Análise estatística da composição das ligas de cobre e tungstênio	66
A.3. Análise estatística da eficiência de deposição das ligas de ferro e tungstênio ...	68
A.4. Análise estatística da composição das ligas de ferro e tungstênio.....	69

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A corrosão, segundo a literatura, pode ser definida como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio em que se encontra, podendo ou não estar associada à ação mecânica. Processos corrosivos geram grandes custos anuais, nos setores de construção civil e em diversas atividades industriais, como químico, petroquímico, naval e automobilístico, seja de forma direta, com a substituição de peças e equipamentos ou com manutenção de pinturas e proteções catódicas; ou de forma indireta, com perdas ou contaminação de produtos, redução de eficiência e paralisações não programadas dos processos (GENTIL, 2007).

Segundo um estudo publicado pela *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), no ano de 1998 os Estados Unidos tiveram um gasto de US\$ 276 bilhões com custos diretos de corrosão. Esses dados motivam o estudo de novos materiais, com propriedades anticorrosivas. Uma técnica amplamente aplicada na obtenção de materiais anticorrosivos é a eletrodeposição de ligas metálicas, uma vez que esse tipo de procedimento permite o controle de importantes variáveis dos materiais produzidos, tais como composição química, microestrutura e espessura do material depositado (PARDO et al., 2006).

Ligas de tungstênio produzidas por eletrodeposição possuem boas propriedades mecânicas e anticorrosivas (BRENNER et al., 1947), tendo sido alvo de estudos as ligas binárias com ferro (TSYNTSARU et al., 2009), níquel (PORTO et al., 2017), cobalto (TSYNTSARU et al., 2012), as ligas ternárias com ferro e boro (SANTANA et al., 2007), ferro e cobalto (GHAFERI et al., 2015), níquel e boro (SANTANA et al., 2003) e níquel e ferro (OLIVEIRA et al., 2015). Todas essas ligas possuem em comum a utilização de metais do grupo ferro (ferro, níquel e cobalto), o que restringe a aplicabilidade desses materiais. Um estudo publicado por Bacal et al. (2015) conseguiu demonstrar a formação por eletrodeposição de liga binária de tungstênio e cobre. Essa verificação experimental possui grande importância, uma vez que abriu novas possibilidades de formação de ligas com tungstênio, com propriedades e aplicações diferenciadas. Entretanto, por ser um estudo preliminar, pouco foi analisado em relação à otimização da eletrodeposição e às propriedades anticorrosivas dessa nova liga, sendo interessante novos estudos. Em outro estudo, Bacal et al. (2016) buscaram otimizar a deposição da liga de cobre e tungstênio de forma a aumentar a proporção de tungstênio na liga, enquanto Vernickaite et al. (2016) estudaram a formação de ligas de tungstênio com cobre e cobalto, formando uma liga ternária com esses metais.

Os estudos feitos para a liga de cobre e tungstênio ainda estão em fases preliminares, com muitas variáveis a serem otimizadas, enquanto que para os indutores do grupo do ferro faltam estudos que priorizem o aumento da fração de tungstênio nos depósitos.

1.1. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo estudar a liga de cobre e tungstênio, analisando o efeito da densidade de corrente elétrica e das concentrações de ambos os metais no banho sobre a eficiência de deposição e sobre as propriedades mecânicas e anticorrosivas da liga depositada, comparando esses resultados com uma liga de ferro e tungstênio, dado que o ferro é conhecido como bom indutor para o tungstênio. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Formação das ligas de Cu-W e Fe-W a partir de ensaios de eletrodeposição sobre a superfície de cobre, seguindo planejamento experimental fatorial de dois níveis com repetições no ponto central;
- Caracterização dos materiais produzidos, por meio de análises de difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura, associada a energia dispersiva de raios X (EDX);
- Aplicação das ligas produzidas em testes de corrosão e de espectroscopia de impedância, em soluções de cloreto de sódio, para avaliar a resistência à corrosão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corrosão

2.1.1. Oxidação e redução

Os conceitos oxidação e redução sofreram alterações ao longo do tempo, conforme as definições se tornavam insuficientes para explicar os fenômenos. Uma das definições mais antigas era a transferência de oxigênio, sendo a oxidação o ganho dessa espécie, e a redução como a perda da mesma. Essa definição é muito restrita, por requerer o envolvimento do oxigênio na reação. Logo, uma definição mais ampla e generalista se fez necessária. Uma segunda definição de oxidação e redução envolvia a transferência de elétrons por uma espécie química, sendo a oxidação classificada como a perda de elétrons por uma espécie, e a redução o ganho. Outro conceito, ainda mais amplo, envolve o número de oxidação, sendo o processo de oxidação representado pelo aumento algébrico do número de oxidação, enquanto a redução é classificada como a diminuição algébrica do número de oxidação (GENTIL, 2007).

Essas definições são importantes para compreender o processo de corrosão. Assim como a oxidação e a redução, o processo de corrosão apresentou, ao longo dos anos, diferentes definições, atualizadas pela necessidade de se explicar um número maior de processos. Algumas definições de corrosão encontradas na literatura são “a destruição e inutilização de um material pela interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra” (JONES & GREENE, 1967), ou “a deterioração de um material, produzindo alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais” (AZEVEDO et al., 2003). Essas definições enfatizam o lado negativo da corrosão, entretanto existem exemplos de processos corrosivos, ou de oxirredução, com efeitos benéficos. Como exemplo, a formação de camada de passivação em certos metais e ligas, como o alumínio, cromo, titânio, níquel, molibdênio, zircônio, aços inoxidáveis e liga monel. Além desse exemplo, existem outros casos benéficos de corrosão, como a fosfatização de superfícies metálicas, para melhorar a aderência de tintas ou a utilização de ânodos de sacrifício para proteção catódica. Logo, faz-se necessário uma definição de corrosão mais ampla, que consiga contemplar esses e outros casos benéficos da corrosão. A definição mais geral de corrosão encontrada na literatura é “a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra” (GENTIL, 2007).

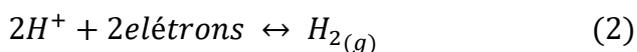
É importante ressaltar que processos corrosivos não estão restritos a materiais metálicos, sendo também observado em concreto, madeira e polímeros. Os processos corrosivos sobre materiais metálicos podem ser generalizados pela Equação 1:



Por ser um processo que libera energia, a corrosão normalmente ocorre de forma espontânea nos metais, e para ser evitada requer o fornecimento direto ou indireto de energia. O fornecimento direto de energia pode ser feito por corrente impressa, quando uma corrente elétrica é aplicada sobre o metal, forçando-o a funcionar como cátodo. O fornecimento indireto pode ser feito com aplicação de ânodos de sacrifício, que são peças metálicas que irão sofrer a corrosão no lugar do material de interesse. Além disso, é possível diminuir os efeitos da corrosão com inibidores de corrosão, compostos químicos que proporcionam a passivação do metal, ou com a utilização de revestimentos protetivos, tais como tintas ou revestimentos metálicos com maior resistência à corrosão (GENTIL, 2007).

2.1.2. Potencial de corrosão e queda ôhmica

Para que um metal sofra oxidação, tal qual apresentado na Equação 1, os elétrons resultantes devem ser removidos da fase sólida, caso contrário a reação tenderá rapidamente ao equilíbrio. No caso de essa reação estar ocorrendo em meio aquoso e com apenas os íons hidrônio sofrendo redução, conforme a Equação 2, a relação entre o potencial e a corrente elétrica desse sistema pode ser exemplificada pela Figura 1. Quando cada uma das reações está em equilíbrio, com seus potenciais representados para o metal e o hidrogênio, respectivamente, por E_{Me} e E_H , não ocorre passagem de corrente elétrica. Existe um valor de potencial para o qual as densidades de corrente anódica e catódica são iguais. Esse potencial é chamado de potencial de corrosão, E_{corr} , e a corrente correspondente a esse valor é chamada de corrente de corrosão, i_{corr} .



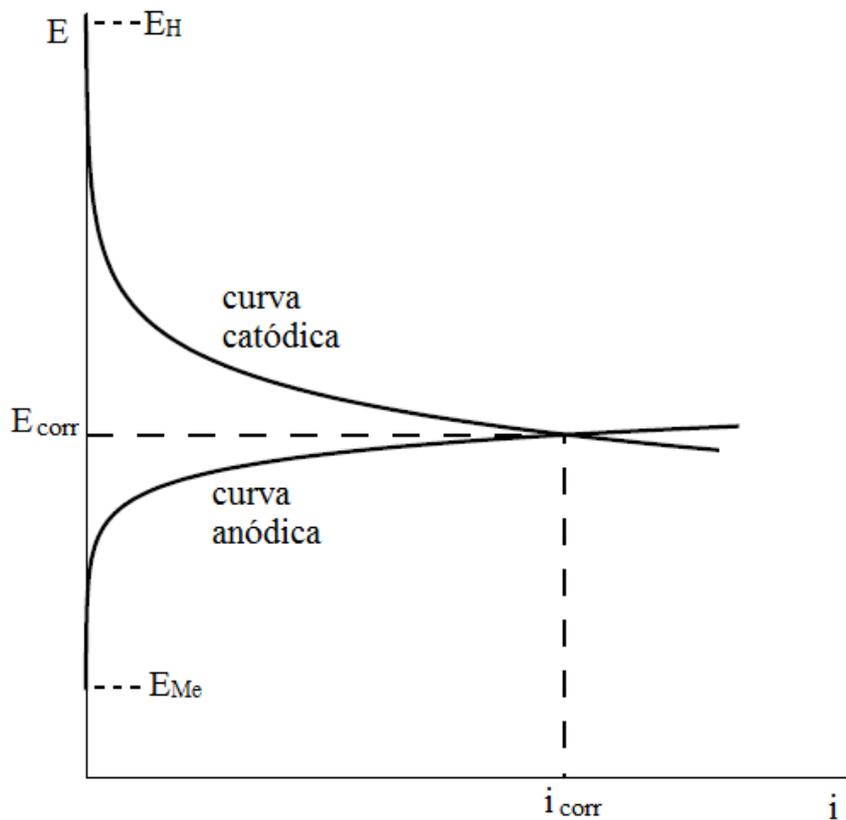


Figura 1: Potencial e corrente de corrosão (adaptada de Wolyneć, 2002)

Para a elaboração dessa Figura, foi feita a consideração de que a resistência elétrica do eletrólito é desprezível, não interferindo na movimentação das correntes elétricas. Entretanto, para alguns casos, como reações que ocorrem no solo ou em águas destiladas, tal resistência é significativa, e esse efeito é denominado de queda ôhmica. A Figura 2 ilustra esse fenômeno. A resistência Ω do eletrólito cria uma diferença de potencial $i_{\text{corr}} * \Omega$ entre os dois eletrodos com a passagem da corrente de corrosão. Com isso, torna-se difícil determinar com precisão o potencial de corrosão, pois os potenciais do cátodo, E_C , e do ânodo, E_A , passam a ser diferentes. O ponto indicado como X representa o valor de potencial e corrente para o caso sem a queda ôhmica.

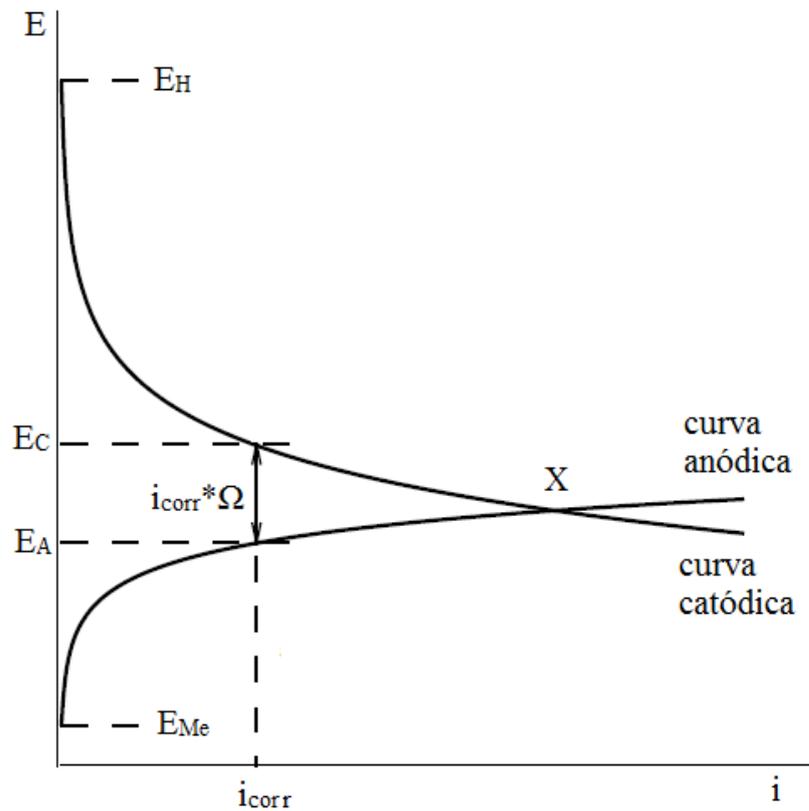


Figura 2: efeito da queda ôhmica (adaptada de Wolyneec, 2002)

2.1.3. Espontaneidade das reações eletroquímicas

A espontaneidade de uma reação química pode ser calculada a partir da energia de Gibbs, de acordo com a Equação 3, sendo R a constante dos gases ideais, T a temperatura em Kelvin e K a constante de equilíbrio da reação, que pode ser calculada conforme a Equação 4, em que “a” representa a atividade química:

$$\Delta G^0 = -R * T * \ln(K) \quad (3)$$

$$K = \frac{a_{oxidadas}}{a_{reduzidas}} \quad (4)$$

O valor da temperatura em Kelvin sempre será positivo, portanto o sinal dessa equação é definido pelo valor da constante de equilíbrio. Valores de K maiores do que um promovem variações negativas de energia de Gibbs. Tais valores da constante de equilíbrio ocorrem quando a atividade química dos produtos é maior do que a dos reagentes, o que ocorre quando a concentração dos produtos é grande, ou seja, a reação ocorre de forma espontânea (SANDLER, 2006).

A atividade química de um composto é um valor de difícil medição. Entretanto, em reações de oxirredução é possível obter a energia de Gibbs a partir do valor do potencial elétrico da reação, que é mais facilmente obtido. A definição de potencial elétrico é o trabalho realizado ao se deslocar uma carga elétrica, conforme a Equação 5. A carga elétrica de um íon pode ser calculada pela Equação 6, em que F é a constante de Faraday.

$$E = \frac{W_e}{q_0} \quad (5)$$

$$q_0 = -nF \quad (6)$$

O trabalho elétrico, por sua vez, pode ser representado pela energia de Gibbs. As Equações 7, 8, 9, 10 e 11 apresentam definições clássicas da termodinâmica para a variação da energia de Gibbs, entalpia, energia interna, entropia e trabalho de expansão, respectivamente (SANDLER, 2006). Para reações em que temperatura e pressão são constantes, o trabalho pode ser escrito conforme a Equação 12. Ao reorganizar e unir as Equações entre 7 e 12, obtém-se a Equação 13, que relaciona o trabalho elétrico e a energia de Gibbs. Por essa equação, somando as Equações 5 e 6, obtém-se a Equação 14, que permite calcular a energia de Gibbs de uma reação a partir de seu potencial elétrico.

$$dG = dH - TdS \quad (7)$$

$$dH = dU + Pdv \quad (8)$$

$$dU = dW + dq \quad (9)$$

$$dS = \frac{dq}{T} \quad (10)$$

$$dW_e = -Pdv \quad (11)$$

$$dW = dW_e + dW_{\text{expansão}} \quad (12)$$

$$dG = dW_e \quad (13)$$

$$\Delta G = -n * F * E \quad (14)$$

O potencial elétrico das reações de oxidação e redução é influenciado pela temperatura da reação e pelas atividades químicas das espécies envolvidas. A Equação de Nernst (15) apresenta essa relação, em que E_0 é o potencial padrão da reação, T a temperatura em Kelvin, R a constante dos gases ideais, c_{oxi} representa a concentração da espécie oxidada e c_{red} a concentração da espécie reduzida (GENTIL, 2007):

$$E = E_0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln\left(\frac{c_{oxi}}{c_{red}}\right) \quad (15)$$

Para reações eletroquímicas, o potencial padrão foi definido para uma solução com concentração igual a 1 mol/L, temperatura de 25°C e pressão de 1 atm.

2.2. Polarização

2.2.1. Dupla camada elétrica

As reações eletroquímicas entre um metal e uma solução aquosa promovem a variação de cargas elétricas tanto na fase líquida quanto na sólida. O acúmulo de cargas na superfície do metal promove atração de íons de cargas opostas presente no meio líquido, que ficam retidos na interface entre as duas fases. Essa configuração é chamada de dupla camada elétrica, e sua possível estrutura está representada na Figura 3. O plano de Helmholtz interno (PHI) é a região onde os íons podem ser adsorvidos na superfície metálica, enquanto que o plano de Helmholtz externo (PHE) corresponde à parte onde os cátions metálicos se acumulam. A dupla camada de Helmholtz ocorre entre esses dois planos. Após o plano externo, é formada a camada de Gouy-Chapman, na qual os íons estão com um maior espaçamento. Fatores como grau de agitação do meio líquido e presença de cátions que não sejam do metal em contato podem afetar a dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2002).

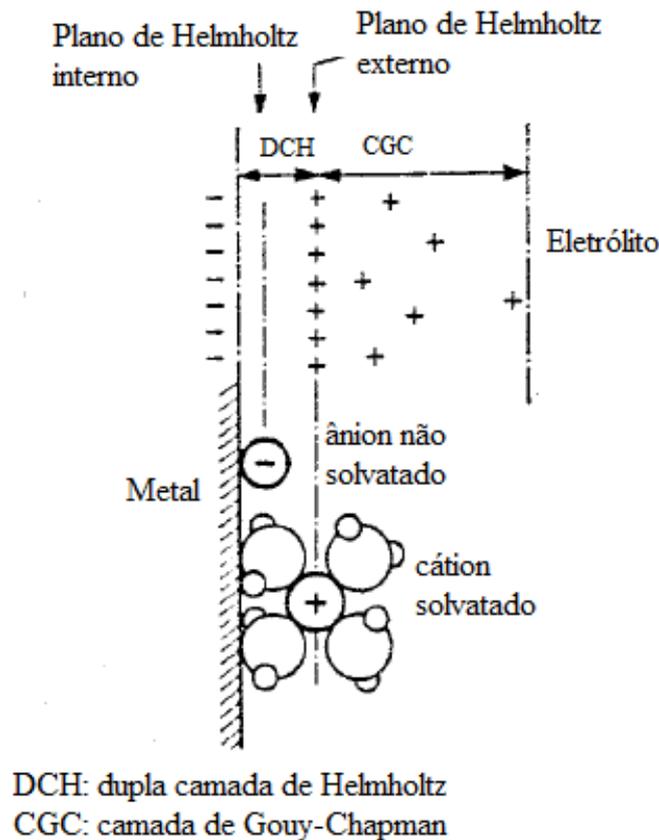


Figura 3: Estrutura da dupla camada elétrica (adaptado de West, 1970)

2.2.2. Potencial e densidade de corrente de polarização

As Equações 3 a 14 são aplicáveis em situações de equilíbrio. Entretanto, quando eletrodos são polarizados essas condições passam a não ser válidas. A extensão da polarização causada por uma tensão elétrica E , o sobrepotencial η , se relaciona com o valor de equilíbrio do eletrodo, E_E , pela Equação 16. Para um valor de η positivo, a polarização é dita anódica, e a densidade de corrente elétrica resultante, i_a , é representada pela equação 17. A energia de Gibbs no plano de Helmholtz interno, ΔG_a , aumenta em um valor igual a $n \cdot F \cdot \eta$ com relação ao valor de equilíbrio, enquanto que no plano de Helmholtz externo essa energia permanece inalterada, ΔG_E . Na região da dupla camada, essa energia varia de acordo com um coeficiente de simetria α , e pode ser calculada pela Equação 18. A densidade de corrente elétrica de oxidação de um eletrodo polarizado pode ser calculada pela Equação de Arrhenius eletroquímica (Equação 19), em que i_0 é chamado de densidade de corrente de troca. De maneira igual, obtêm-se os valores para a polarização catódica e densidade de corrente elétrica de redução. Com isso, é possível generalizar a Equação 19 para todas as reações eletroquímicas, e se obter a Equação geral da

cinética do eletrodo, ou Equação de Butler-Volmer (Equação 20). Para fins de simplificação considera-se que as reações são de primeira ordem e que o valor absoluto do sobrepotencial η é superior a 0,03V. Assim, reorganizando os termos, tem-se a Equação de Tafel (Equação 21), na qual “b”, é o coeficiente de Tafel, calculado pela Equação 22 (WOLYNEC, 2002).

$$\eta = E - E_E \quad (16)$$

$$i_a = i_{ox} - |i_{red}| \quad (17)$$

$$\Delta G_a = \Delta G_E - \alpha * n * F * \eta_a \quad (18)$$

$$i_{ox} = i_0 * \exp\left(\frac{-\alpha * n * F * \eta_a}{R * T}\right) \quad (19)$$

$$i = i_0 * \left[\exp\left(\frac{\alpha * n * F * \eta}{R * T}\right) - \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) * n * F * \eta}{R * T}\right) \right] \quad (20)$$

$$\eta = b * \log\left(\frac{|i|}{i_0}\right) \quad (21)$$

$$b = \frac{2,303 * R * T}{\alpha * n * F} \quad (22)$$

2.2.3. Formas de polarização

Os processos de polarização podem ser de quatro tipos: por ativação, por concentração, por cristalização e por resistência (WOLYNEC, 2002). O processo descrito anteriormente é um exemplo do primeiro. A polarização por concentração ocorre quando o sobrepotencial possui um valor muito elevado. Nessas situações, as reações eletroquímicas ocorrem com alta velocidade, fazendo com que a concentração dentro da dupla camada elétrica diminua muito, e a difusão da camada de Gouy-Chapman para a superfície do eletrodo passa a controlar a velocidade da reação. Em processos de eletrodeposição, um íon de metal pode ser descarregado sobre um sítio sem estar em contato com outros átomos no mesmo plano, tendo a liberdade de se movimentar. Para o caso em que essa difusão superficial dos átomos depositados é muito lenta e passa a controlar o processo, o sobrepotencial do eletrodo é afetado, e esse fenômeno recebe o nome de polarização por cristalização. A existência de películas condutoras sobre a superfície de um eletrodo não afeta o seu potencial de equilíbrio, uma vez que as correntes elétricas anódicas e catódicas são iguais em valor. Entretanto, quando esse eletrodo se encontra polarizado, a película promove uma queda de potencial na passagem da corrente resultante, seja

ela anódica ou catódica. Com isso, a sobretensão é modificada, pela chamada polarização por resistência.

A Figura 4 apresenta uma curva de polarização, também chamada de curva de Tafel. O eixo vertical representa o potencial elétrico, enquanto que o horizontal é a densidade de corrente elétrica, em escala logarítmica. A partir da inclinação das retas tangentes a curva de polarização, é possível obter os coeficientes de Tafel anódico e catódico, b_a e b_c . Também é possível verificar na Figura 4 que, quando o sobrepotencial possui valores absolutos inferiores a 0,03 V, a Equação de Butler-Volmer (Equação 20) não pode ser simplificada, e a densidade de corrente elétrica de troca não sofre grandes variações.

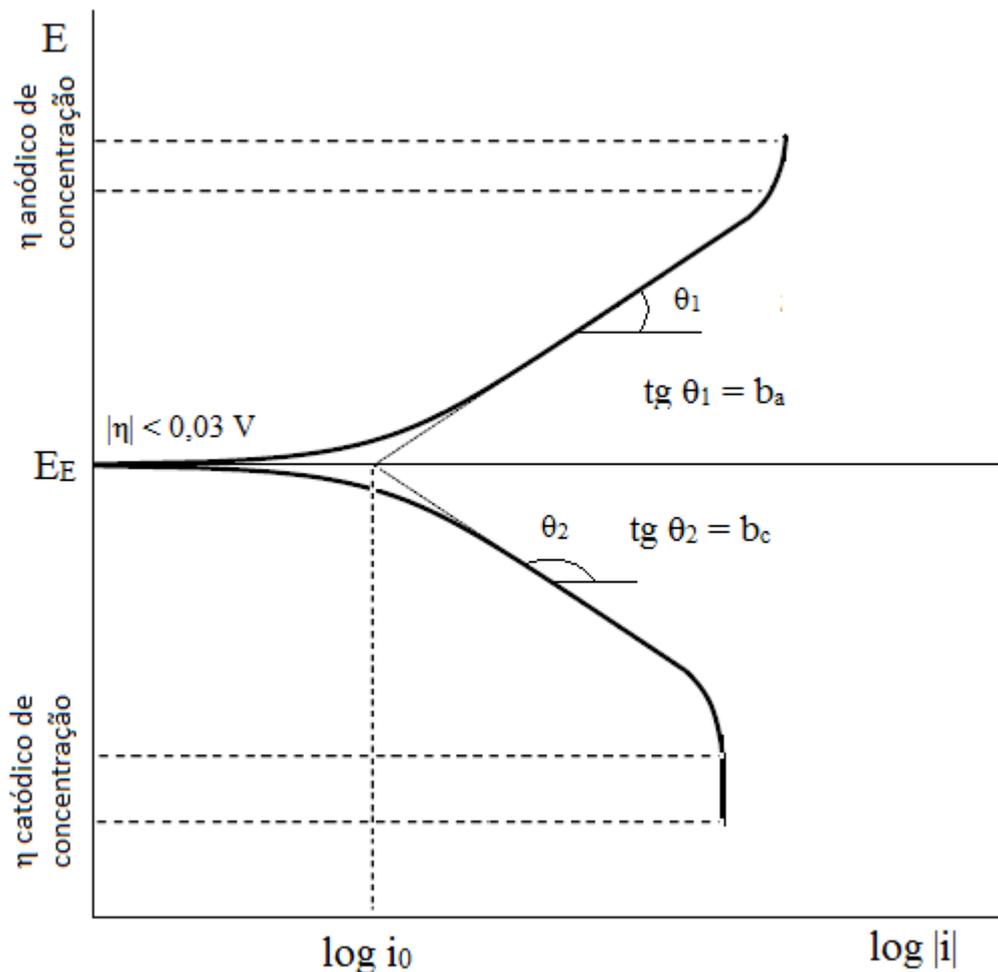


Figura 4: curva de polarização (adaptada de Wolynech, 2002)

2.2.4. Resistência à polarização e impedância eletroquímica

O estudo da corrosão de materiais metálicos pode ser realizado por diversos métodos. A resistência à polarização linear é um dos métodos mais importantes nesse contexto. Essa técnica foi amplamente estudada por Stern e Geary (1957), e consiste na realização de ensaios do metal de interesse em um meio corrosivo. O potencial pode ser controlado, analisando a variação da corrente elétrica, ou também a corrente elétrica pode ser controlada, analisando as respostas de potencial. A representação gráfica dessas variáveis é a chamada curva de polarização.

As curvas obtidas podem ser de dois tipos diferentes:

- Cinética: a variável controlada (potencial ou corrente) sofre variações contínuas, e a resposta é registrada em função do tempo;

- Estática: a variável controlada (potencial ou corrente) sofre variações descontínuas, e a resposta é registrada após atingir o equilíbrio;

A montagem experimental de um ensaio para obtenção de curvas de polarização está representada na Figura 5 abaixo, sendo: 1: eletrodo de trabalho; 2: eletrodo de referência; 3: contra eletrodo; 4: fonte de tensão variável; 5: amplificador; 6: amperímetro; 7: meio corrosivo.

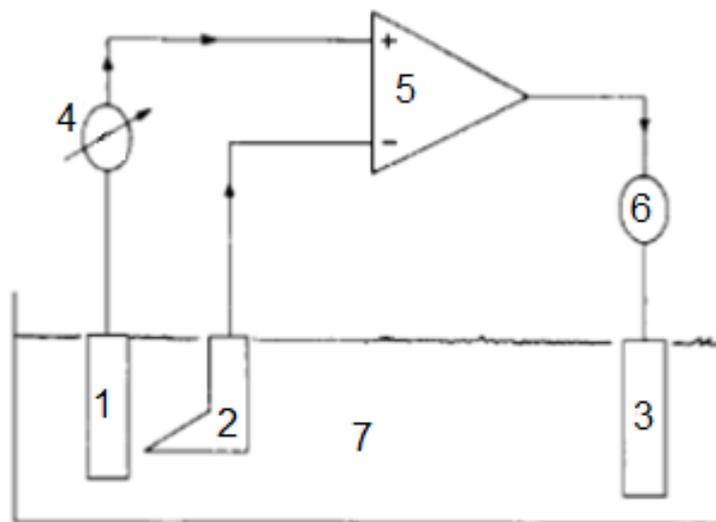


Figura 5: Ensaio de corrosão (adaptada de GENTIL, 2007)

A fonte de tensão é ajustada em um valor conhecido E , o que fará o potenciostato produzir uma corrente elétrica que passa pelo contraeletrodo e dirige-se ao eletrodo de trabalho, e essa corrente elétrica aumenta até que os potenciais do eletrodo de referência e de trabalho estejam iguais. Espera-se, então, que o eletrodo de trabalho sofra alterações no seu potencial devido à ação do meio corrosivo, e com isso a corrente elétrica será alterada para igualar novamente os potenciais.

Existem situações para as quais o estudo da polarização não é eficiente, como em materiais recobertos com filmes de alta resistência elétrica, como tintas ou camada de passivação. Para esses casos, pode-se aplicar a análise da impedância eletroquímica. A montagem experimental é semelhante a apresentada na Figura 5, porém aplica-se ao sistema uma corrente alternada, o que possibilita a visualização do comportamento elétrico de capacitância dos elementos que acumulam cargas, como por exemplo a dupla camada elétrica. O sistema com o eletrodo metálico e o revestimento, quando sujeito à corrente alternada, comporta-se como um circuito elétrico com um capacitor e um resistor em paralelo. A aplicação de corrente alternada promove cargas e descargas do capacitor, sendo possível, com isso, avaliar a impedância desse elemento. Aplica-se a esse sistema uma tensão alternada \hat{E} , com uma frequência $w = 2\pi f$, sendo f um valor em Hertz (Hz). A corrente elétrica que passará por esse sistema será $\hat{I} = \hat{E}Z$, sendo Z a impedância eletroquímica.

A impedância de um resistor é a própria resistência Ω , enquanto a de um capacitor é dada por $Z_c = (jw\zeta)^{-1}$, com j sendo o número imaginário $(-1)^{1/2}$ e ζ a capacitância. A impedância total do circuito é dada pelas Equações 23 e 24:

$$\frac{1}{Z(w)} = jw\zeta + \frac{1}{\Omega} \quad (23) Z(w) = \frac{\Omega}{1 + jw\zeta\Omega}$$

$$= \frac{\Omega}{1 + w^2\zeta^2\Omega^2} - j \frac{w\zeta\Omega^2}{1 + w^2\zeta^2\Omega^2} \quad (24)$$

Para valores muito pequenos de frequência, a impedância do capacitor será muito elevada, fazendo com que a impedância do circuito seja igual a Ω . Para valores muito elevados de frequência, a impedância do capacitor assume valores quase nulos, e com isso a impedância total do circuito é zero. Para o caso em que $w = (\zeta\Omega)^{-1}$, a Equação 24 pode ser simplificada na Equação 25:

$$Z((\zeta\Omega)^{-1}) = \frac{\Omega}{2} - j \frac{\Omega}{2} \quad (25)$$

O valor $(\zeta\Omega)$ é chamado de constante de tempo de decaimento capacitivo. A Figura 6 apresenta a variação da impedância em função da frequência, no chamado diagrama de Nyquist.

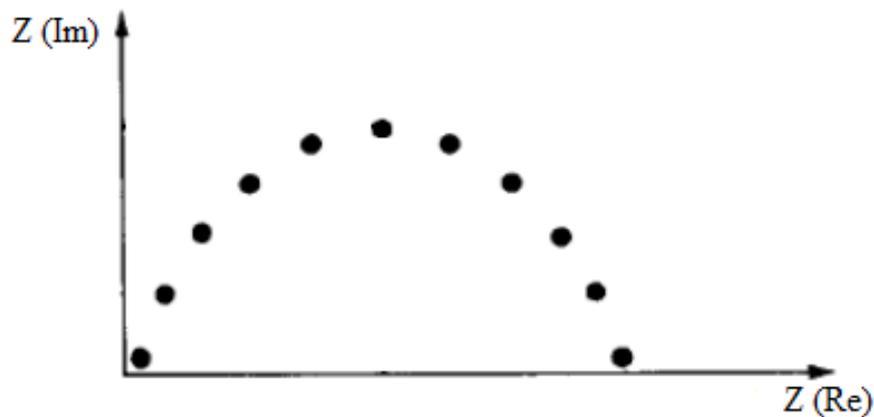


Figura 6: impedância real e imaginária (adaptada de GENTIL, 2007).

Com os valores representados em gráfico conforme a Figura 6, é possível obter os valores de Ω e ζ da cobertura sobre a superfície metálica.

2.2.5. Impedância de Warburg

O comportamento de impedância mostrado na Figura 6 considera a existência de apenas três elementos de um circuito elétrico: a resistência do eletrólito, a resistência do material e a capacitância gerada pela dupla camada. Entretanto, alguns materiais podem apresentar outros elementos, e com isso o diagrama de Nyquist fornecerá outras curvas. Para o caso de recobrimentos metálicos, a impedância de Warburg (Z_w) é um elemento elétrico que usualmente é observado.

Na situação em que o processo corrosivo estudado tem suas reações limitadas por difusão, a relação entre as impedâncias real e imaginária cresce de maneira linear com a redução da frequência da onda alternada de potencial elétrico. Tal comportamento é chamado de impedância de Warburg (WOLYNEC, 2002). A Figura 7 ilustra esse fenômeno. Em termos de equivalência com elementos de circuitos elétricos, não é possível comparar a impedância de Warburg com qualquer combinação de resistores, capacitores e indutores, uma vez que sua resistividade é uma função da frequência. Entretanto, comumente a impedância de Warburg é simulada como uma associação em série de um pseudo-resistor com um pseudocapacitor (TAYLOR & GILEADI, 1995).

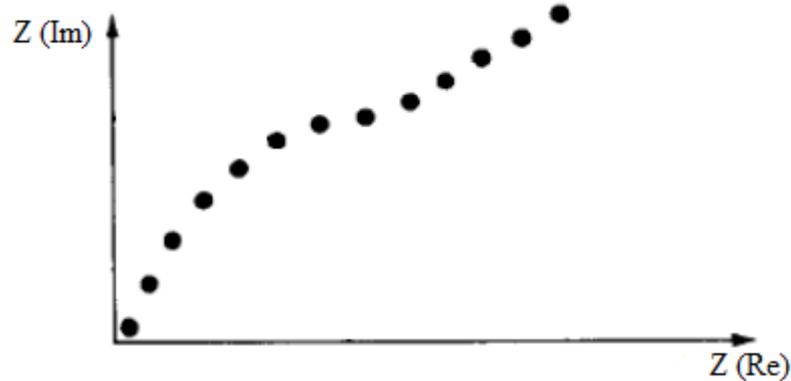


Figura 7: diagrama de Nyquist com impedância de Warburg.

2.3. Ligas de Tungstênio

A eletrodeposição de metais ou ligas metálicas é uma técnica amplamente utilizada no combate aos efeitos prejudiciais da corrosão, por possibilitar a formação de revestimentos muito finos, que conferem proteção anticorrosiva adequada e economicamente viável. Nesse contexto, ligas de tungstênio produzidas por eletrodeposição têm sido alvo de interesse. A utilização da eletrodeposição para as ligas de tungstênio é interessante devido ao seu alto ponto de fusão (3410°C), que impossibilita a formação dessas ligas ou de depósitos superficiais por tratamentos térmicos. Sua elevada massa específica ($19,3 \text{ g/cm}^3$) e resistência à tração (410 Kg/mm^2) dificultam a utilização de técnicas que utilizam metais na fase sólida, como a cementação. Porém, devido à sua elevada dureza, boa resistência à corrosão e atoxicidade em meios aquáticos, existe grande interesse em se utilizar o tungstênio (GENTIL, 2007).

As reservas de tungstênio encontram-se em depósitos de quartzo e granitoides, na forma de scheelita (CaWO_4) ou wolframita ($(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$). No Brasil, os principais estados produtores de tungstênio são o Rio Grande do Norte e o Pará, sendo possível encontrar os minérios desse metal em outros estados, como Rondônia, Paraíba, Santa Catarina e São Paulo. Em 2014, a produção brasileira de tungstênio representou 0,6% da produção global. A China controla o mercado de tungstênio, por ser o maior produtor, responsável por 82,5% da produção global em 2014, e também o maior consumidor desse metal (CANO, 2016).

Em seus estudos, Brenner (1963, 1947) e Clark (1952) verificaram que a eletrodeposição de tungstênio não era possível na sua forma monocomponente, mas apenas com a formação de ligas na presença de outro metal, do grupo do ferro (ferro, níquel e cobalto). Com isso, a eletrodeposição de ligas metálicas de tungstênio com esses outros metais recebeu o nome de codeposição induzida (BRENNER, 1963). Uma possível explicação para a não deposição de

tungstênio puro é a redução parcial do ânion tungstato (WO_4^{2-}) para alguns óxidos desse metal na superfície do cátodo, e devido ao baixo sobrepotencial de redução desses óxidos em comparação à redução dos íons H^+ presentes na solução, e com isso a reação se processa apenas pela produção de gás hidrogênio (BELTOWSKA-LEHMAN, 2008).

2.3.1. Ligas binárias

Barbano et al. (2017) estudaram as propriedades magnéticas de filmes e nanotubos de ligas de ferro e tungstênio obtidos via eletrodeposição. Para a formação dos nanotubos, uma membrana de policarbonato recoberta com ouro foi utilizada como substrato, enquanto os filmes foram depositados sobre placas de cobre metálico. Os filmes obtidos continham um máximo de 32% de tungstênio em base mássica, arranjo atômico amorfo e fácil magnetização. Já os tubos continham até 30% de tungstênio em massa, e comportamento magnético moderado.

Wang et al. (2016) estudaram o impacto de diferentes intensidades de tratamento térmico, usando temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800°C, sobre a morfologia, estrutura e propriedades anticorrosivas de ligas de ferro e tungstênio. Foi verificado que o tratamento térmico aplicado o material mudou de amorfo para cristalino, com a formação de grãos maiores e mais definidos. As ligas tratadas a 500°C foram as que apresentaram melhores resultados anticorrosivos.

Tsyntsarou et al. (2009) estudaram a eletrodeposição de ferro e tungstênio, analisando uma ampla faixa de densidade de corrente (valores entre 1 e 10 A/dm²). O tungstênio nas ligas apresentou valores na faixa de 23 a 30% em massa, semelhante ao obtido por Barbano et al. (2017), e a eficiência de deposição obtida no intervalo de 15 a 35%. O cálculo de eficiência de deposição está apresentado no item 3.5 da seção Material e Métodos. Os melhores resultados em termos de eficiência foram obtidos nas menores densidades de corrente, enquanto que os maiores teores de tungstênio foram obtidos em valores intermediários da densidade de corrente. Os materiais obtidos apresentaram configuração nanocristalina/amorfa, com cristais de diâmetro no intervalo 3 a 4 nm, e com dureza de 13 GPa, comparável à de cromo eletrodepositado, e foi verificada modificação estrutural para um material microcristalino ao aquecer a liga a uma temperatura de 1000°C.

Tharamami et al. (2006) estudaram a deposição da liga de ferro e tungstênio como material para utilização em células de combustível. Foram obtidas ligas amorfas, que apresentaram modificação estrutural com tratamento térmico, tornando-se cristalinas. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram uma estrutura uniforme, com grãos de

contornos definidos e dimensões constantes, e o revestimento apresentou trincas após o tratamento térmico realizado. As ligas apresentaram bons resultados anticorrosivos e catalíticos para a célula combustível.

Sobre a liga de cobalto e tungstênio, Tsyntsar et al. (2013) verificaram o efeito de parâmetros operacionais, como pH, distribuição dos complexos no banho e densidade de corrente, sobre características da liga, como fração de tungstênio e tamanho dos cristais, mapeando a influência desses sobre as propriedades mecânicas, estruturais e magnéticas dos materiais produzidos. Novamente foi observado o aumento da quantidade de tungstênio depositado para valores de pH mais elevados. Ao se estudar a distribuição das espécies químicas de tungstênio presentes no banho em função do pH, foi verificado que a maior presença de espécies de tungstênio nas formas WO_4^{2-} e $[(WO_4)(HCitr)H]^4$, que ocorre nos valores de pH próximos a 8,0 aplicados nos experimentos desse estudo, é capaz de promover o aumento da deposição de tungstênio. Foi também verificado que a quantidade de tungstênio depositada é maior para maiores valores de densidade de corrente, porém esse efeito é pequeno se comparado com variações de pH. Além disso, foi possível verificar a redução do tamanho dos cristais com o aumento da quantidade de tungstênio depositado. Sobre as propriedades magnéticas, os melhores valores obtidos foram para as ligas com menor quantidade de tungstênio, enquanto as propriedades mecânicas apresentaram um comportamento inverso, apresentando os maiores valores para maiores quantidades de tungstênio, novamente corroborando resultados obtidos por outros estudos.

Com outra abordagem, Su et al. (2013) estudaram a correlação entre técnicas de eletrodeposição (corrente contínua, pulsos unipolares, pulsos inversos e pulsos bipolares) com a estrutura e as propriedades do material depositado, também estudando a liga de cobalto e tungstênio. Foi verificado que as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão são afetadas pela microestrutura do material depositado e pela quantidade de tungstênio presente, e esses fatores são afetados pelas condições de operação testadas. A quantidade de tungstênio presente nos depósitos seguiu a ordem pulsos inversos < corrente contínua < pulsos unipolares < pulsos bipolares. O aumento da quantidade de tungstênio melhorou a resistência à corrosão, e também promoveu o aumento da dureza da liga. Os autores apresentam que a redução da rugosidade da superfície também aumenta a resistência à corrosão, enquanto a redução do tamanho dos cristais depositados também leva ao aumento da dureza. Entretanto, assim como verificado por Tsyntsar et al. (2013), o tamanho dos cristais diminuiu com o aumento da quantidade de tungstênio depositado.

Em outro estudo, Tsyntsaru et al. (2012) verificaram os efeitos das condições operacionais sobre a liga de cobalto e tungstênio. Com diferentes valores de pH no banho, e trabalhando com corrente contínua ou em pulsos elétricos, a quantidade de tungstênio depositado e a estrutura do material depositado foram estudados. Foi verificado que o tamanho dos cristais formados depende mais da quantidade de tungstênio do que das condições de eletrodeposição. A quantidade de tungstênio depositado depende do pH do banho, tendo maior valor para pH alcalino (8,0) do que para pH neutro (6,7), e aumentando para maiores valores de densidade de corrente, sofrendo pouca influência do modo como a corrente era fornecida ao sistema, sendo contínua ou em pulsos.

Porto et al. (2017) utilizaram eletrodeposição para remover níquel de efluentes industriais, utilizando tungstênio para a formação dessa liga metálica. Os parâmetros operacionais foram otimizados a partir de banhos sintéticos, utilizando concentração de níquel na faixa de 0,1 a 0,3 mol/L, densidade de corrente elétrica no intervalo de 10 a 50 mA/cm², e temperatura no intervalo de 25 a 60°C. Os níveis superiores apresentaram melhores resultados para eficiência de deposição, chegando a 51%, portanto foram as condições escolhidas para as deposições com o efluente industrial. Nesses ensaios, foram obtidas eficiências de até 90%, e remoção de 37% do níquel da fase líquida. Foram obtidas ligas cristalinas, com distribuição uniforme dos metais, mas com trincas devido à tensão interna.

Indyka et al. (2014) realizaram ensaios com diferentes densidades de corrente e utilizando banhos com ou sem adições de cloreto de sódio e cloreto de amônio para a formação de ligas de níquel-tungstênio. Foi observado que, para essa liga, a composição do banho possui maior influência na formação da microestrutura da liga. As ligas obtidas apresentaram cristais da ordem de grandeza de 10 nm, com elevadas quantidades de tungstênio e elevado valor de tensão residual, propriedade que possibilita a utilização dessa liga como substituta de coberturas de cromo.

Semelhante ao trabalho de Tsyntsaru et al. (2012), Argañaraz et al. (2012) produziram ligas de níquel e tungstênio por eletrodeposição, utilizando pulsos elétricos. As ligas foram produzidas obtidas a partir de banho de citrato e amônia, temperatura de 65°C, pH de 9,5 e pulsos elétricos que, quando ativados, geravam corrente elétrica de 140 mA/cm². Os materiais produzidos apresentaram, em média, 30% de tungstênio, sendo distribuído entre uma fase amorfa rica em tungstênio e uma fase cristalina rica em níquel, com cristais de diâmetro aproximado de 7 nm. As ligas obtidas foram testadas com relação à sua dureza, obtendo valores no intervalo 650 - 750 HV.

Lammel et al. (2012) estudaram a corrosão causada por chuva sobre a liga de níquel e tungstênio, comparando os resultados com cobertura eletrodepositada de níquel e placa de tungstênio. A liga foi produzida a partir de banho de citrato (0,5 mol/L) e amônia (0,5 mol/L), a temperatura de 75°C, pH de 7,5 e sobre corrente contínua de 100 mA/cm², e o material obtido apresentou 23% de tungstênio e dureza de 623 HV, valores ligeiramente inferiores aos obtidos por Argañaraz et al. (2012). Com relação aos testes de corrosão por chuva, as placas de níquel e tungstênio apresentaram elevada resistência aos impactos de gotas líquidas, sendo que o níquel teve aumento na rugosidade superficial. A liga produzida também apresentou elevada resistência aos impactos das gotas, porém houve a formação de produtos de oxidação na superfície, NiO, WO₂ e WO₃.

O citrato é o agente complexante mais comum aplicado na eletrodeposição de ligas binárias de tungstênio. Além disso, os banhos com pH levemente alcalino, em valores até 9,0, são os que produzem as melhores ligas em termos de eficiência de deposição e das propriedades dos materiais obtidos. Estudos envolvendo aplicação de corrente contínua são predominantes sobre os que utilizam corrente pulsada.

Ligas contendo ferro apresentam, usualmente, 30% de tungstênio e suas eletrodeposições possuem eficiência entre 10 e 35%. Essas ligas possuem estrutura amorfa para quase todas as condições estudadas. As propriedades mecânicas são comparáveis à de revestimentos de cromo.

Para ligas contendo cobalto, as quantidades de tungstênio são semelhantes as obtidas para ligas com ferro, entretanto a eficiência de eletrodeposição pode chegar a 80%. A estrutura dessas ligas é cristalina quando o teor de tungstênio fica até 20%, e as ligas contendo teores mais elevados de tungstênio são amorfas. O aumento do teor de tungstênio nessas ligas melhora as propriedades mecânicas.

No caso das ligas de níquel e tungstênio, foram obtidos materiais contendo até 50% de tungstênio, e os valores de eficiência são elevados, de até 90%. Tais depósitos possuem estrutura cristalina, com a presença de muitas trincas. As propriedades mecânicas dessas ligas são inferiores as obtidas para ligas contendo ferro ou cobalto.

2.3.2. Ligas ternárias

Santana et al. (2007) estudaram o efeito das concentrações de citrato de amônio, sulfato de ferro e tungstato de sódio na formação da liga ternária de ferro, tungstênio e boro. As ligas obtidas apresentavam apenas traços de boro, um valor médio de 34% de tungstênio, eficiência

de deposição variando entre 12 e 50%, valores semelhantes aos obtidos por Tsyntsarou et al. (2009), que não analisou a presença de boro como parte da composição da liga. A resistência à corrosão foi máxima para as ligas com menor eficiência de deposição.

A liga de boro, níquel e tungstênio foi estudada por Santana et al. (2003). Condições operacionais, como temperatura, agitação mecânica e densidade de corrente tiveram seus efeitos estudados sobre diversas propriedades. Para essa liga, a quantidade média de boro foi de 1,5%, valor significativo, se comparado ao obtido para a liga com ferro, boro e tungstênio estudada por Santana et al. (2007). As ligas obtidas apresentaram conformação amorfa, boa resistência à corrosão e ao desgaste.

A liga ternária de ferro, cobalto e tungstênio foi estudada por Ghaferi et al. (2015). A investigação foi feita para os efeitos de densidade de corrente e concentração de tungstato sobre as propriedades do material obtido. O pH utilizado foi de 3, o que diferencia esse estudo daqueles feitos para ligas binárias. O aumento da densidade de corrente levou a formação de ligas com baixa adesão ao substrato e com rachaduras, devido à tensão gerada no processo. A quantidade de ferro na liga foi maior para maiores valores de densidade de corrente, enquanto o cobalto apresentou comportamento oposto. Melhores propriedades magnéticas e maior dureza da liga foram obtidas para os materiais com maior quantidade de tungstênio. A correlação para as propriedades magnéticas verificada nesse estudo foi oposta à verificada por Tsyntsarou et al. (2013), para a liga de cobalto e tungstênio.

Oliveira et al. (2015) buscaram otimizar a densidade de corrente e a temperatura do banho na formação de ligas ternárias de níquel, ferro e tungstênio. Maiores valores de temperatura e densidade de corrente produziram a liga com maior quantidade de tungstênio, material que apresentou as melhores propriedades mecânicas e anticorrosivas dentre os produzidos. Esse comportamento foi verificado para outras ligas.

Donten et al. (2000) analisaram como a razão entre as concentrações de ferro e níquel nos banhos eletroquímicos afetava as propriedades da liga ternária desses metais com tungstênio, a partir de eletrodeposições com corrente contínua e pulsada. Banhos contendo 100% de ferro ou níquel foram usados como resultados base das propriedades. Ligas de níquel-tungstênio apresentaram fraturas devido à elevada tensão interna. Essas fraturas foram associadas à baixa aderência do depósito ao substrato. Resultados semelhantes foram observados por Porto et al. (2017). A adição de ferro às ligas se mostrou capaz de diminuir as trincas, e conseqüentemente melhorar a adesão. O aumento da proporção de ferro nos banhos levou a obtenção de ligas com maiores teores de tungstênio. A dureza dos depósitos foi maior quanto mais ferro e tungstênio formava os materiais. A utilização de corrente elétrica pulsada

alterou a estrutura das ligas, tornando essas mais regulares. O aumento da frequência de aplicação dos pulsos promoveu a redução da quantidade de níquel nas ligas.

Os estudos de ligas ternárias buscaram unir propriedades de elementos diferentes para melhorar os pontos mais frágeis de algumas ligas binárias, como por exemplo diminuir as trincas em ligas contendo níquel a partir da adição de ferro, ou aumentar a eficiência de eletrodeposição de eletrodeposições de ferro a partir da adição de cobalto.

2.3.3. Indutores não usuais

Vernikaite et al. (2016) compararam as ligas cobre-tungstênio, cobalto-tungstênio e cobre-cobalto-tungstênio, a partir da variação da temperatura e do potencial aplicado durante as eletrodeposições. Nesse estudo, os substratos de aço receberam, após os tratamentos mecânicos e químicos, uma leve deposição de níquel para melhorar a aderência das ligas de tungstênio. Foi verificado que a liga de cobre e tungstênio apresenta baixos valores de tungstênio quando a deposição é feita em temperaturas mais baixas (20°C). A quantidade de tungstênio na liga ternária ficou em um valor intermediário entre as duas ligas binárias estudadas. A morfologia é bastante influenciada pela quantidade de tungstênio na liga. Nas ligas com valores até 5% de tungstênio, a morfologia observada é cristalina nodular, semelhante à dos metais puros. Em ligas com maiores quantidades de tungstênio, as regiões cristalinas das ligas diminuem, a estrutura muda de nodular para colunas com cristais de tamanhos irregulares.

Sobre a liga de cobre e tungstênio, Bacal et al. (2016) buscaram otimizar essa eletrodeposição, em termos da quantidade de tungstênio nessa liga e da eficiência elétrica. Foi verificado que concentrações mais altas de cobre aumentam a eficiência de deposição, porém diminui a quantidade de tungstênio na liga. Nesse estudo, o aumento na densidade de corrente levou a um aumento na fração de tungstênio na liga e a uma redução na eficiência. O tempo de aplicação da corrente não teve influência significativa na fração de tungstênio presente na liga, e promove um leve aumento na eficiência elétrica da deposição. A morfologia das ligas com maiores teores de tungstênio foi lisa e sem rachaduras, com nanocristais de cobre imersos em uma fase amorfa de cobre e tungstênio.

Em uma tentativa de verificar a possibilidade de realizar a codeposição induzida de tungstênio por um metal de fora do grupo do ferro, Bacal et al. (2015) estudaram esse processo utilizando cobre. O material obtido consistia de nanocristais de cobre imersos em uma fase amorfa de cobre e tungstênio. Foram obtidas ligas com 30% de tungstênio em base mássica, e com dureza de 400 HV. Os nanocristais de cobre apresentaram dimensão aproximada de 100

nm. A eficiência de deposição foi baixa, na faixa de 1%. Apesar da eficiência e da dureza obtidas apresentarem valores inferiores ao de outras ligas de tungstênio, esse estudo demonstrou a indução de deposição de tungstênio por um metal de fora do grupo do ferro, o que pode levar a um melhor entendimento da eletrodeposição induzida de tungstênio.

Os estudos para ligas de cobre e tungstênio encontram-se em fases iniciais, com muitos parâmetros ainda a otimizar, e com suas aplicações ainda a serem melhor verificadas. O que já foi verificado foi a importância de um pH levemente alcalino e que a concentração de cobre nos banhos esteja em valores de milimol por litro.

2.4. Publicações do grupo de pesquisa

O presente trabalho está inserido em um grupo de pesquisa novo, porém com algumas publicações relevantes. Na área de ligas de tungstênio, O trabalho de Porto et al. (2017), que obteve ligas de níquel e tungstênio a partir de efluentes da indústria de galvanoplastia, demonstrou a possibilidade de se recuperar os metais desses efluentes obtendo materiais com valor agregado. Além disso, Baldessin et al. (2017) analisaram a influência das concentrações de níquel e de cobalto na obtenção de ligas ternárias Ni-Co-W e em suas propriedades anticorrosivas. Fora do contexto das ligas de tungstênio, Amarante et al. (2017) estudaram ligas de zinco e níquel, avaliando o efeito das concentrações de cada íon metálico na eficiência de eletrodeposição e na morfologia.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Substrato

As eletrodeposições foram realizadas sobre placas de cobre metálico 99,99%, que funcionaram como cátodo do sistema eletroquímico. As regiões a serem recobertas com a liga metálica foram quadrados com 1 cm de lado no primeiro planejamento experimental, produzindo uma superfície de deposição de 2 cm², uma vez que os dois lados da placa receberam a liga. As eletrodeposições do segundo planejamento foram realizadas sobre placas quadradas com 2 cm de lado, gerando uma superfície de deposição de 8 cm². Como esses experimentos utilizaram valores mais baixos de densidade de corrente, foi possível utilizar placas com maiores valores de área, que facilitam tanto sua confecção quanto os testes de corrosão e as análises de morfologia e estrutura. A preparação das placas de cobre é uma importante etapa do processo. Elas foram obtidas a partir do corte de chapas, com a utilização de tesouras comuns, juntamente com uma haste para serem acopladas ao potenciostato. A Figura 8 ilustra esse procedimento.

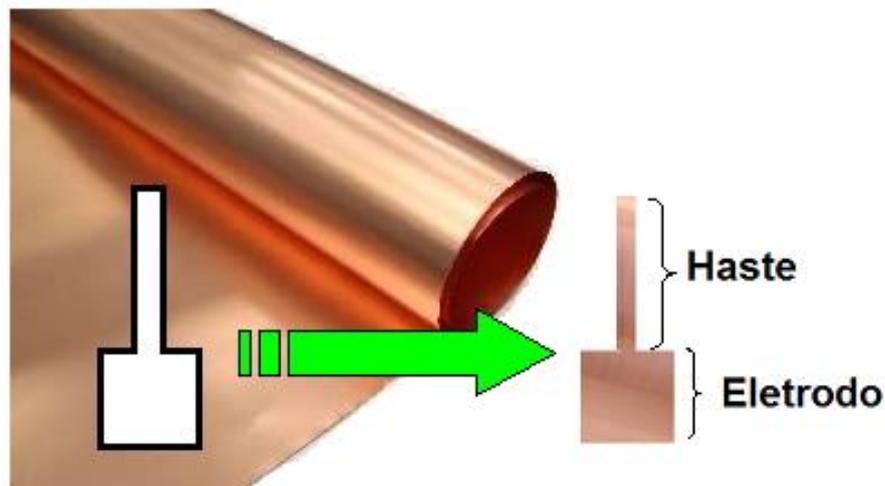


Figura 8: obtenção dos eletrodos e haste de metal

Após o corte do eletrodo, é necessário realizar um tratamento na superfície, para garantir que impurezas ou irregularidades não prejudiquem a eletrodeposição ou as análises feitas sobre a liga depositada. Inicialmente, um rigoroso polimento é aplicado à superfície do material, utilizando lixas com granulação 400 e 1200, para homogeneização da superfície e remoção de óxidos ou demais impurezas possivelmente presentes. Após esse polimento, o eletrodo é

submetido a um tratamento químico, com uma solução 10% de NaOH, para remoção de gorduras e demais possíveis sujidades presentes, e finalmente com uma solução de H₂SO₄ 1%, para remoção de óxidos que resistiram ao tratamento físico e para ativação da superfície. A haste ainda recebe uma fina camada de esmalte para garantir que a área de eletrodeposição seja apenas a do eletrodo. Após a finalização do tratamento, a massa do eletrodo foi aferida e dirigida ao sistema de deposição. A Figura 9 ilustra a mudança que ocorre no substrato com os tratamentos.

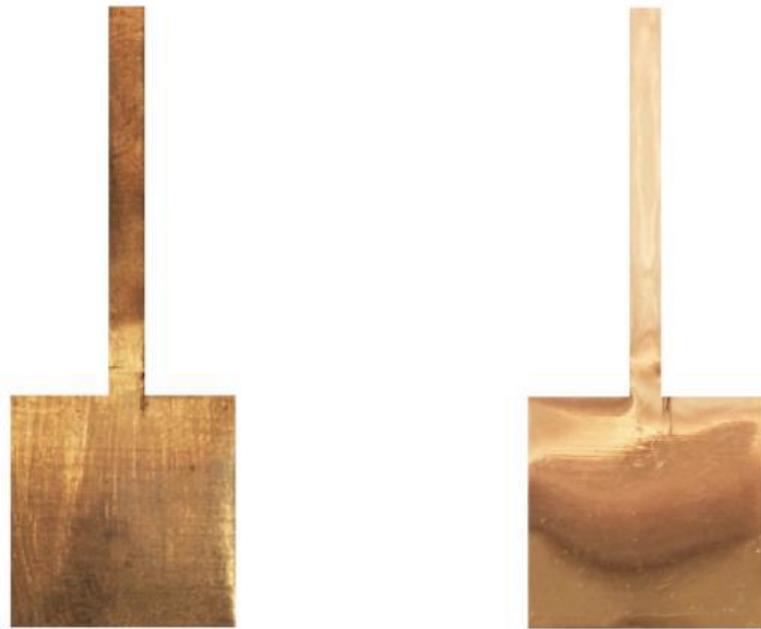


Figura 9: substrato de cobre antes e depois dos tratamentos (PORTO, 2016).

3.2. Especificação Química dos Banhos Eletrolíticos

O pH de um banho é um parâmetro de grande influência no processo, afetando o potencial de redução do hidrogênio e a composição dos complexos dos metais presentes na solução. O gás hidrogênio produzido pode afetar negativamente os materiais produzidos, caso fique aprisionado entre o substrato e o depósito, podendo produzir materiais fragilizados (MARINHO et al., 2002). Devido a isso, faz-se necessário conhecer as espécies químicas dos banhos utilizados em cada um dos experimentos. Para tanto, simulações feitas com auxílio dos programas Hydra e Medusa (PUIGDOMENECH, 2004), a partir das composições dos banhos foram usados como base para determinação dos valores de pH em cada experimento, e também serviram de base para análises dos resultados obtidos.

3.3. Procedimento Experimental de Eletrodeposição

A temperatura foi mantida em $70\pm 3^{\circ}\text{C}$ para os experimentos do primeiro planejamento, e $60\pm 3^{\circ}\text{C}$ para os experimentos do segundo planejamento. Esse controle de temperatura foi realizado com auxílio de um banho termostático. A rotação mecânica do cátodo foi de 30 rpm. Essa agitação mecânica promove a homogeneização do banho ao longo do processo de deposição, além de auxiliar no desprendimento de bolhas de hidrogênio produzidas por reações paralelas. A corrente elétrica foi fornecida por um potenciostato na opção galvanostática, sendo aplicada corrente contínua em todos os experimentos. O potenciostato utilizado foi da marca Princeton Applied Research, modelo VersaSAT 3, pertencente ao Laboratório de Processos Eletroquímicos e Anticorrosão (LabPEA), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Para fechamento do circuito elétrico, uma malha cilíndrica oca de platina foi utilizada. A Figura 10 ilustra a montagem experimental do processo.

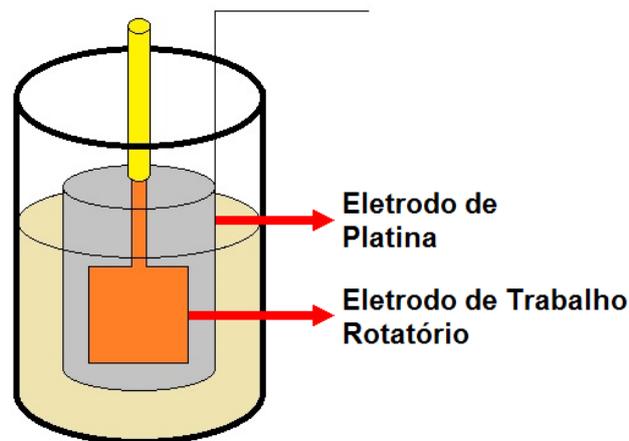


Figura 10: montagem experimental do sistema de eletrodeposição (MOREIRA et al., 2015).

As eletrodeposições foram processadas por uma hora. Após esse tempo, a corrente elétrica foi interrompida, o eletrodo de trabalho removido, lavado, seco em estufa a 100°C por cinco minutos e foi feita a medição da massa. Após os ensaios de eletrodeposição, faz-se necessário realizar a caracterização das ligas obtidas, conforme os procedimentos apresentados no item 3.7.

3.4. Planejamento Experimental

3.4.1. Efeito das concentrações de cobre e tungstênio

Para realizar a primeira parte do estudo, que será a partir desse ponto chamada de primeiro planejamento, foi feito um planejamento fatorial 2^3 com ponto central. As variáveis estudadas foram a densidade de corrente elétrica, a concentração de sulfato de cobre, sal fonte do cobre e a concentração de tungstato de sódio, sal fonte do tungstênio. Os níveis utilizados para cada uma das variáveis estão apresentados na Tabela 1, enquanto a Tabela 2 apresenta a lista de componentes dos banhos. Os valores foram baseados em dados da literatura, com a exceção do nível maior de concentração de cobre, que foi utilizado um valor muito superior ao da literatura, para a ordem de grandeza da concentração de tungstato de sódio. Além disso, a temperatura foi mantida em 70°C , a agitação mecânica do cátodo foi de 30 rpm e a corrente elétrica foi aplicada durante uma hora. Apenas os experimentos realizados nos níveis centrais foram feitos em triplicata, para cálculo de erro puro nas análises estatísticas.

Tabela 1: valores utilizados no Planejamento 1

	Níveis	-1	0	1
Variável				
Concentração CuSO_4 (mol/L)		0,0015	0,05	0,1
Concentração Na_2WO_4 (mol/L)		0,15	0,25	0,35
Densidade de corrente (mA/cm^2)		75	100	125

Tabela 2: composição dos banhos do primeiro planejamento

Componente	Função	Concentração (mol/L)
Sulfato de cobre	Fonte de cobre	0,0015 a 0,1
Tungstato de sódio	Fonte de tungstênio	0,15 a 0,35
Citrato de amônio	Complexante	0,3
Sulfato de amônio	Estabilizante do banho	0,13
Ácido bórico	Obtenção de ligas amorfas	0,17
1-dodecil sulfato de sódio	Surfactante	$1,04 \cdot 10^{-4}$

3.4.2. Efeito das concentrações de citrato de amônio e tungstato de sódio na liga de ferro e tungstênio

Com o objetivo de avaliar a indução da deposição de tungstênio pelo cobre, os resultados obtidos usando cobre como indutor foram comparados com resultados de indução de tungstênio por ferro, em um conjunto de experimentos chamado de segundo planejamento. O estudo foi feito a partir de resultados obtidos previamente (PORTO, 2016). As variáveis que foram estudadas nesse planejamento foram as concentrações de citrato de amônio e de tungstato de

sódio, com valores apresentados na Tabela 3. A composição completa dos banhos utilizados nesse planejamento está apresentada na Tabela 4. A temperatura foi mantida em 60°C, a agitação mecânica foi de 30 rpm no cátodo, a densidade de corrente foi de 50 mA/cm² e a corrente, mais uma vez, foi aplicada por uma hora. As ligas foram depositadas em placas de cobre.

Tabela 3: valores utilizados no Planejamento 2

Variável	Níveis		
	-1	0	1
Concentração citrato de amônio (mol/L)	0,1	0,2	0,3
Concentração tungstato de sódio (mol/L)	0,1	0,2	0,3

Tabela 4: composição dos banhos do segundo planejamento

Componente	Função	Concentração (mol/L)
Sulfato de ferro	Fonte de ferro	0,01
Tungstato de sódio	Fonte de tungstênio	0,1 a 0,3
Citrato de amônio	Complexante	0,1 a 0,3
Sulfato de amônio	Estabilizante do banho	0,1287
Borato de sódio (bórax)	Obtenção de ligas amorfas	$3,75 \cdot 10^{-2}$
1-dodecil sulfato de sódio	Surfactante	$1,04 \cdot 10^{-4}$

3.5. Eficiência de Eletrodeposição

A eficiência de deposição relaciona a carga elétrica consumida para se realizar a deposição e a carga elétrica total fornecida ao sistema. Seja n a valência do íon metálico no composto que é adicionado ao banho, m a massa do metal depositado, F a constante de Faraday (96485,34 C/mol), M a massa atômica do metal, I a corrente elétrica total aplicada no processo, t o tempo de eletrodeposição e ϵ a eficiência de eletrodeposição. A carga elétrica de cada metal foi calculada pela Equação 26. A carga útil (Q_u) do processo foi obtida somando as cargas de cada metal depositado, conforme a Equação 27. A carga elétrica total e a eficiência de deposição estão apresentadas nas Equações 28 e 29, respectivamente.

$$Q_i = \frac{n_i * m_i * F}{M_i} \quad (26)$$

$$Q_u = \sum_i Q_i \quad (27)$$

$$Q_t = I * t \quad (28)$$

$$\varepsilon = \frac{Q_u}{Q_t} * 100 \quad (29)$$

3.6. Ensaio de Corrosão

3.6.1. Polarização potenciodinâmica

Para as análises de impedância, foi utilizada uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho as ligas produzidas, o contraeletrodo foi uma malha plana de platina e o eletrodo de referência foi o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl₂). O meio corrosivo utilizado foi uma solução de cloreto de sódio 3,5%. As medidas foram feitas com um intervalo de potencial de -0,25 V a 0,25 V sobre o potencial de circuito aberto, com varredura de 2 mV/s. A extrapolação dos trechos lineares dessas curvas foi feita para a obtenção das densidades de corrente de corrosão, dos potenciais de corrosão e dos coeficientes de Tafel (b_a e b_c). Com esses valores, foi possível calcular a resistência a polarização dos revestimentos, conforme Equação 30.

$$R_p = \frac{1000 * b_a * b_c}{2,3 * i_{corr} * (b_a + b_c)} \quad (30)$$

3.6.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A partir dos resultados de corrente de corrosão ou passivação obtidos nas análises de polarização, foi aplicada uma corrente alternada. Foi aplicada uma variação de tensão de 10 mV sobre o potencial de circuito aberto, em uma faixa de frequência de 10 kHz a 1 mHz da onda de corrente. A mesma célula de três eletrodos utilizada nos ensaios de polarização foi usada nesses ensaios.

3.7. Caracterização das Ligas Metálicas

3.7.1. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X analisa a rede cristalina de sólidos em nível atômico. Ondas de radiação de raios X são capazes de interagir com as nuvens de elétrons, sendo

espalhadas para diferentes direções. A radiação refratada por um átomo vai interagir com as demais. Apenas para ângulos específicos de incidência, essa interação é dita construtiva. A lei de Bragg (Equação 31) relaciona os ângulos de incidência dos Raios X, θ , com o comprimento da onda, λ , e com a distância entre os planos cristalinos, d_{cri} , com N sendo um número inteiro. Quando essa igualdade é válida, existe uma interferência construtiva na radiação refratada (ASKELAND, 1992):

$$\text{sen}(\theta) = \frac{N * \lambda}{2 * d_{cri}} \quad (31)$$

Para o presente trabalho, essa técnica foi aplicada para obter a cristalinidade das ligas metálicas. Materiais cristalinos possuem valores de d_{cri} bem definidos, criando picos em ângulos característicos, enquanto que materiais amorfos não o fazem (ASKELAND, 1992). O equipamento utilizado foi do modelo X'PERT-MPD, da marca Philips Analytical X-Ray, o qual pertence ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP). As configurações aplicadas para essas análises utilizaram radiação $K\alpha$ do cobre com comprimento de onda de 1,54 Å, tensão de 40 kV, variação de ângulo 2θ de 20 a 90°, passo de ângulo de 0,02 2θ e tempo por passo de 1s.

3.7.2. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada, principalmente, para análise de morfologia e estrutura superficial de materiais sólidos. A resolução do microscópio eletrônico de varredura (MEV) é cerca de 3 nm (30 Å), aproximadamente duas ordens de grandeza maior que a do microscópio óptico e uma ordem de grandeza menor que a do microscópio eletrônico de transmissão. Assim, pode-se dizer que a aplicação do MEV se situa entre estas duas técnicas (SIBILIA, 1988). De forma geral, a partir de observações das imagens em MEV, foi possível verificar a morfologia das ligas depositadas, bem como a presença de trincas e/ou bolhas no depósito. Micrografias foram obtidas no MEV, com mapeamento dos metais eletrodepositados, que foram obtidos pelo espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), acoplado ao MEV, para verificar a composição das ligas depositadas e a distribuição dos metais na superfície. Essas análises foram realizadas por um microscópio da marca LEO™, modelo LEO 440i, enquanto o equipamento de EDX acoplado é do modelo 670, também localizados no

LRAC. A configuração utilizada nas análises foi tensão de aceleração igual a 20 kV, e corrente de feixe de 600 pA.

3.8. Análises Estatísticas

As respostas de eficiência de eletrodeposição e porcentagem mássica de tungstênio nos depósitos foram analisadas estatisticamente, a fim de se identificar quais das variáveis estudadas efetivamente afetavam cada uma das respostas. Para tal, o programa Statistica 7.0 foi utilizado. A significância dos fatores estudados foi avaliada a partir dos diagramas de Pareto, considerando intervalo de confiança de 95%. Com isso, foi possível obter modelos empíricos para descrever o comportamento de cada resposta (eficiência ou quantidade de tungstênio nos depósitos), que são válidos para o intervalo de valores estudado. Tais modelos foram avaliados a partir da metodologia de análise de variância (ANOVA), também para intervalo de confiança de 95% (Rodrigues e Iemma, 2014). O detalhamento de todas as análises estatísticas está apresentado nos anexos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espécies Metálicas do Banho Eletrolítico

As Figuras 11, 12 e 13 fornecem as espécies metálicas de tungstênio, cobre e ferro, respectivamente, obtidas com auxílio dos programas Hydra e Medusa (PUIGDOMENECH, 2004). Pela Figura 11, verifica-se que a presença dos metais indutores não afetou significativamente a distribuição das espécies de tungstênio. O cobre sofre complexação pelo citrato na faixa de pH de 4 a 8, conforme demonstrado na Figura 12, e a concentração desse metal não afeta a fração dos compostos complexados, enquanto o tungstênio se distribui entre para-tungstato ácido ($\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$) e para-tungstato ($\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$) nesse intervalo. Nessas formas, o número de oxidação do tungstênio é igual a $+5/2$ (PORTO, 2016). Isso é importante para que esse metal se oxide e posteriormente reduza a sua forma elementar. Os banhos do primeiro planejamento apresentaram, naturalmente, valores de pH no intervalo de 4,6 a 8. Para esses valores de pH, o cobre encontra-se majoritariamente na forma $\text{Cu}_2(\text{cit})_2\text{OH}^{3-}$, que possibilita a eletrodeposição desse metal. Assim, não foi realizada nenhuma correção de pH.

A complexação do ferro pelo citrato ocorre em valores de pH de 4 a 10, e de acordo com a Figura 13, a concentração do complexante e de tungstato de sódio modificam a distribuição dos compostos. Para valores de pH entre 7 e 8, entretanto, quase todo o ferro está na forma da espécie $\text{Fe}(\text{cit})^{1-}$, na faixa de concentrações estudadas. Tal espécie é capaz de promover a eletrodeposição de ferro. Para evitar possíveis efeitos da mudança da complexação do ferro sobre os depósitos, os valores de pH dos banhos do segundo planejamento foram ajustados para 7,3.

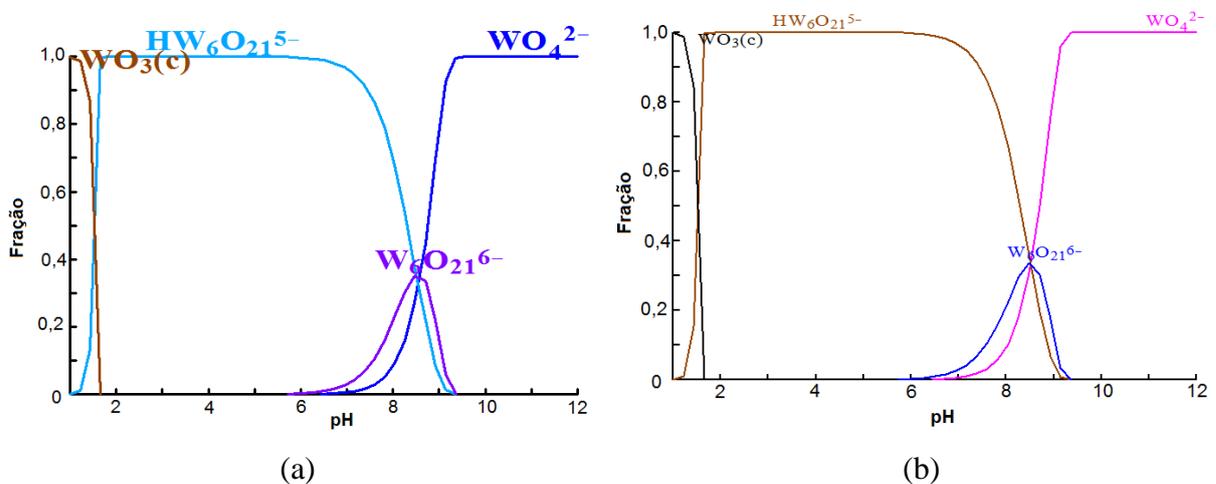


Figura 11: espécies químicas de tungstênio em função do pH (a) banho com cobre (b) banho com ferro

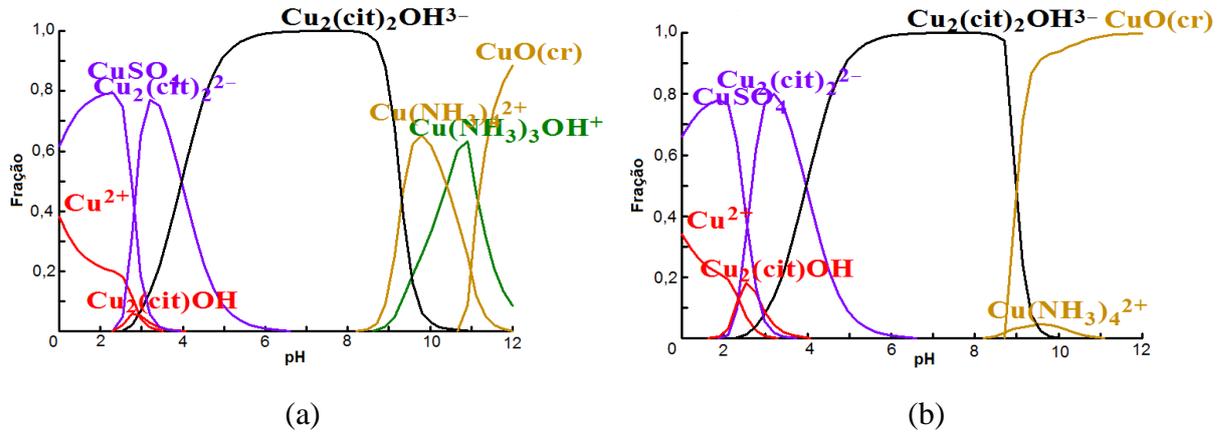


Figura 12: espécies químicas do cobre em função do pH (a) concentrações de cobre e de tungstato no nível -1 (b) concentrações no nível +1

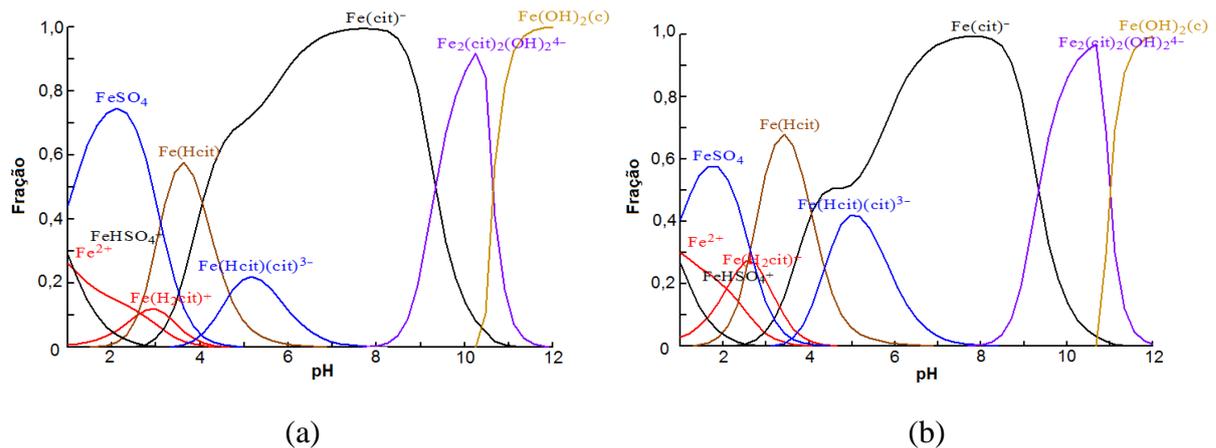


Figura 13: espécies químicas do ferro em função do pH (a) variáveis no nível -1 (b) variáveis no nível +1.

4.2. Eletrodeposição das Ligas Metálicas

4.2.1. Ligas de Cu-W

A Tabela 5 traz os resultados de massa de depósito, eficiência de eletrodeposição e porcentagem mássica de tungstênio das ligas de cobre e tungstênio. As ligas produzidas apresentaram, como características gerais, aparência fosca e coloração escura. Esses resultados diferem de outros obtidos para essa liga (Bacal et al., 2015), porém essas deposições citadas foram feitas com banhos que apresentavam composição levemente diferente dos banhos utilizados, no presente trabalho, o que pode justificar a diferença observada.

O experimento 3 foi o que obteve a maior quantidade de tungstênio (30% em massa), em valores comparáveis a outros obtidos (Bacal et al., 2015, Vernickaite et al., 2016), sendo um indicativo de que o tungstato precisa estar em uma concentração bem mais elevada do que o cobre para que a eletrodeposição dessa liga seja viável. Com relação à eficiência, o experimento 7 foi o que obteve o maior resultado, entretanto não houve indução de tungstênio nesse experimento, o que reforça a evidência da necessidade de tungstato em concentração muito superior. As análises estatísticas da eficiência de eletrodeposição e da composição das ligas de cobre e tungstênio estão apresentadas nos anexo A.1 e A.2, respectivamente, nas páginas 65 e 66.

Tabela 5: resultados do Planejamento 1

Exp.	C_{Cu} (mol/L)	C_{WO₄} (mol/L)	i (mA/cm²)	m (g)	%mw	ε (%)
1	0,0015 (-1)	0,15 (-1)	75 (-1)	0,0030	0,82	1,69
2	0,0015 (-1)	0,15 (-1)	125 (1)	0,0014	1,09	0,47
3	0,0015 (-1)	0,35 (1)	75 (-1)	0,0072	30,06	1,02
4	0,0015 (-1)	0,35 (1)	125 (1)	0,0300	1,77	10,13
5	0,1 (1)	0,15 (-1)	75 (-1)	0,0995	0,67	55,97
6	0,1 (1)	0,15 (-1)	125 (1)	0,0861	0,19	29,05
7	0,1 (1)	0,35 (1)	75 (-1)	0,1004	0,00	56,56
8	0,1 (1)	0,35 (1)	125 (1)	0,0829	2,20	27,99
9	0,05 (0)	0,25 (0)	100 (0)	0,0604	0,54	25,48
10	0,05 (0)	0,25 (0)	100 (0)	0,0589	0,46	24,85
11	0,05 (0)	0,25 (0)	100 (0)	0,0685	0,37	28,89

As Figuras 14 e 15, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentam duas regiões do depósito do experimento 2. Na Figura 14, é possível verificar um material mais uniforme, semelhante ao que foi obtido em outro estudo para essa liga (Bacal et al., 2016). Na Figura 15, observa-se uma estrutura esponjosa e irregular. Todos os depósitos obtidos no primeiro planejamento apresentaram uma dessas estruturas, ou as duas. A Figura 16, referente ao experimento 3, apresenta uma aparente sobreposição entre as duas estruturas, possivelmente a estrutura com aspecto esponjoso foi formada posteriormente, sendo depositada acima de uma camada de depósito, e não diretamente sobre o substrato.

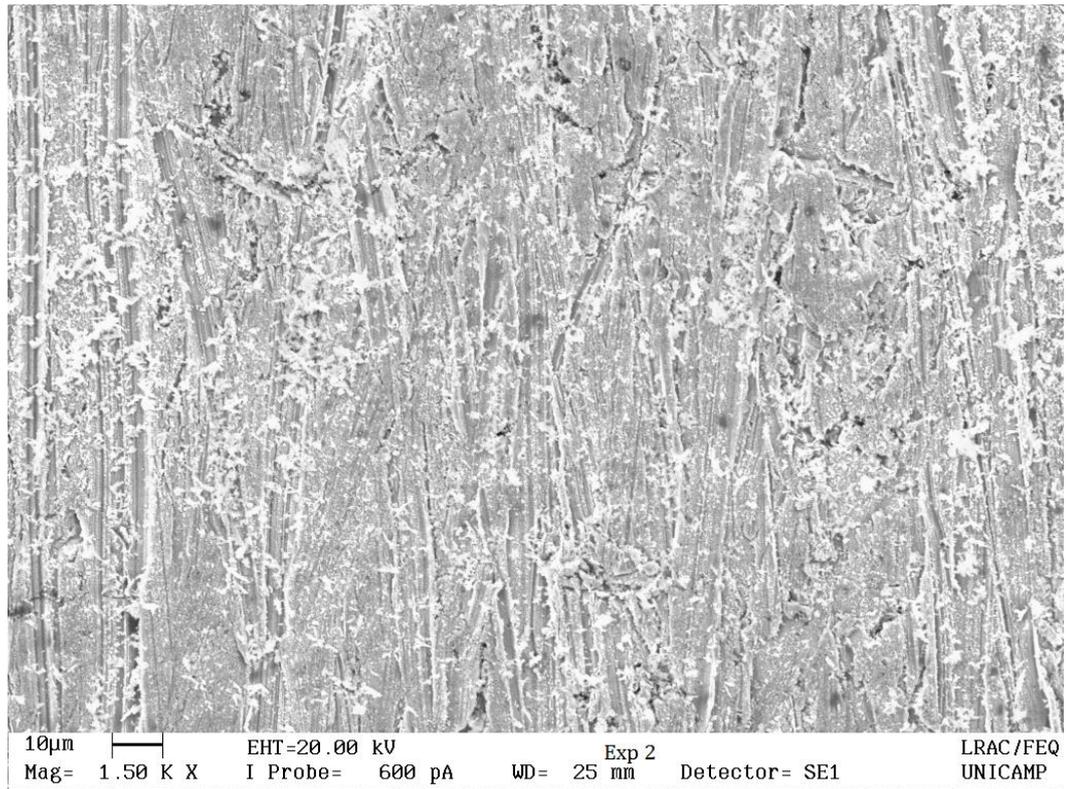


Figura 14: região lisa do depósito de cobre e tungstênio

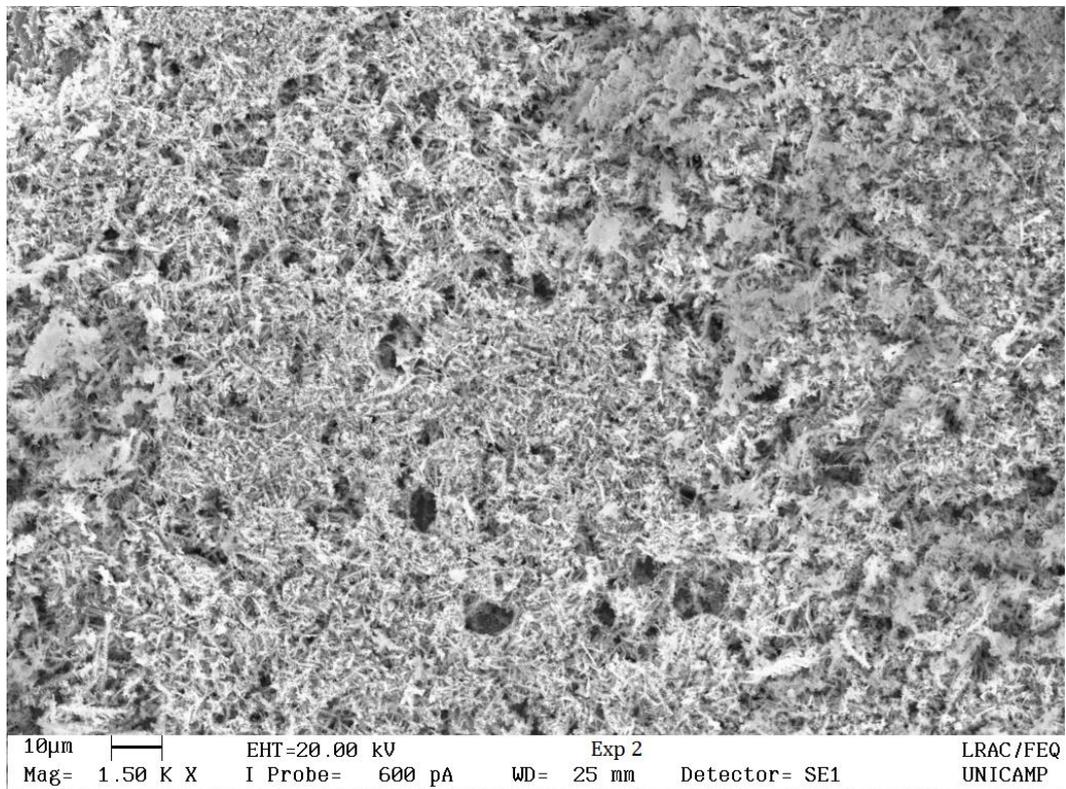


Figura 15: região esponjosa do depósito de cobre e tungstênio

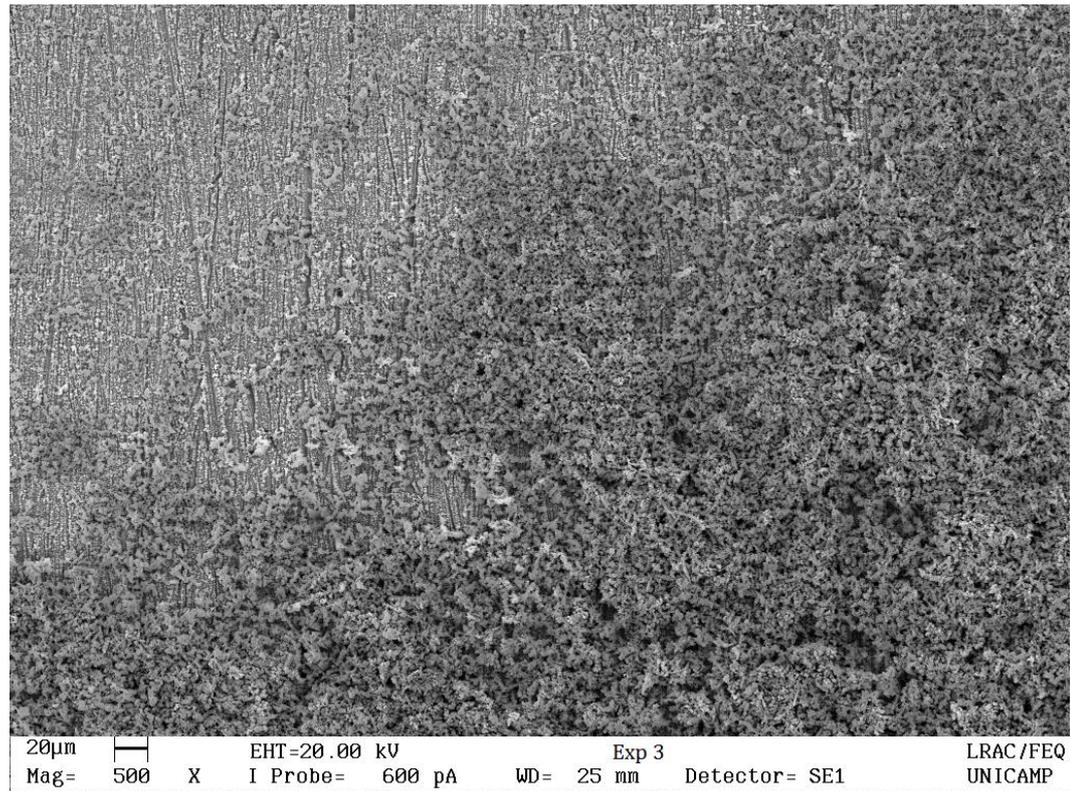


Figura 16: liga de cobre e tungstênio com duas estruturas distintas

A partir da análise estatística da eficiência de eletrodeposição, foi verificado que a concentração de cobre, a densidade de corrente e a interação entre esses dois fatores afetaram significativamente a eficiência. Experimentalmente, foi possível observar que os experimentos realizados com maiores concentrações de cobre resultaram em maiores massas de deposição, conforme apresentado na Tabela 3, o que explica a maior eficiência de deposição. Com relação à densidade de corrente, as variações de massa foram menores, entretanto, conforme apresentado nas Equações 28 e 29, menores valores de densidade de corrente levam a menores valores de carga elétrica total, e consequentemente maiores eficiências.

A análise estatística da composição dos depósitos verificou que as três variáveis estudadas, concentração de cobre, concentração de tungstato e densidade de corrente, apresentam influência sobre a composição dos depósitos, existindo efeitos combinados dois a dois com todas as variáveis.

4.2.2. Ligas de Fe-W

A Tabela 6 apresenta os resultados de porcentagem mássica de tungstênio nas ligas e de eficiência de deposição para os experimentos do segundo planejamento. Como características

gerais, as ligas apresentaram coloração cinza, aspecto brilhante e boa aderência ao substrato. A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 6, é possível verificar que, em toda a faixa de concentrações de citrato de amônio (C_{cit}) e de tungstato de sódio (C_{WO_4}) estudadas, as ligas produzidas contêm maior quantidade de tungstênio do que de ferro, sendo esse resultado superior ao de Tsyntaru et al. (2009), que obtiveram um máximo de 30% de tungstênio. Gamburg et al. (2001) obtiveram ligas com 45% de tungstênio em massa para banhos contendo um mínimo de 38,7 g/L tungstênio, com densidades de corrente entre 0,5 e 1,5 A/dm². Já Barbano et al. (2017) obtiveram ligas com 32% de tungstênio, a partir de banhos com cloreto de ferro e nitrilo acetato de sódio como complexante.

As eficiências de deposição tiveram uma variação baixa nesse conjunto de experimentos, entre 3 e 12,63%. Isso se deve à utilização de um mesmo valor de densidade de corrente para todos os experimentos, que proporciona um mesmo valor de carga aplicada a todos os ensaios, fazendo com que as diferenças de massa afetem as eficiências de cada ensaio. As variações estatísticas da eficiência de eletrodeposição e da composição das ligas de ferro e tungstênio estão discutidas nos anexos A.3 e A.4, respectivamente, nas páginas 68 e 69.

Tabela 6: Resultados do Planejamento 2

Exp.	C_{cit} (mol/L)	C_{WO_4} (mol/L)	m (g)	%mw	ϵ (%)
1	0,1 (-1)	0,1 (-1)	0,0561	69,59	12,63
2	0,1 (-1)	0,3 (+1)	0,0098	48,68	3,00
3	0,3 (+1)	0,1 (-1)	0,0332	64,40	7,51
4	0,3 (+1)	0,3 (+1)	0,0435	68,23	9,81
5	0,2 (0)	0,2 (0)	0,0500	68,63	11,27
6	0,2 (0)	0,2 (0)	0,0513	69,39	11,55
7	0,2 (0)	0,2 (0)	0,0510	69,96	11,48

O experimento que utilizou as menores concentrações de citrato de amônio e de tungstato de sódio foi o que apresentou os maiores valores de massa de tungstênio no depósito e de eficiência de deposição. Tal verificação é benéfica em termos ambientais e econômicos, por ser possível produzir ligas de interesse com menor consumo de reagentes, ou seja, tendo menores gastos e gerando resíduos menos perigosos.

Ao realizar a análise estatística da eficiência de deposição das ligas de ferro e tungstênio, foi possível verificar que as duas concentrações estudadas, de citrato de amônio e de tungstato de sódio, afetam a eficiência de deposição no intervalo estudado. Experimentalmente, foi obtida, com as menores concentrações de citrato e tungstato, a maior massa de depósito. Esse fato é um indicativo de que a proporção entre o metal indutor e o induzido é importante em

processos de eletrodeposição. O experimento 2, realizado com a concentração menor de citrato de amônio e a maior de tungstato de sódio, apresentou uma eficiência de deposição muito abaixo dos demais. A baixa concentração de citrato e a alta concentração de tungstato no banho desse experimento fizeram com que houvesse precipitação de tungstato de ferro, o que afetou a composição final do banho, e conseqüentemente, o depósito obtido. A análise estatística da composição das ligas também verificou a significância das duas concentrações estudadas.

As Figuras 17 e 18 apresentam as micrografias dos experimentos 1 e 6 para a liga de ferro e tungstênio. Observam-se, como características comuns, uma estrutura lisa e contínua, com alguns grãos de contornos bem definidos, conforme destacado na Figura 18. Esse tipo de formação é comum em ligas eletrodepositadas de tungstênio (Alimadadi et al, 2009, Bobanova et al., 2007). A liga obtida no experimento 1 apresentou uma micro falha, conforme apresentado na Figura 17, possivelmente causada por bolhas de hidrogênio que ficaram aderidas à superfície durante o processo de eletrodeposição, impedindo que a liga crescesse naquele ponto (Ghaferi et al., 2015, Donten et al, 2000). A presença dessa descontinuidade no recobrimento pode impactar negativamente em suas propriedades anticorrosivas, uma vez que um meio corrosivo pode ser capaz de penetrar por essa região, atingindo camadas mais internas do recobrimento ou o próprio substrato, formando pilhas que podem promover corrosão. Tsynstsaru et al. (2009) obtiveram resultados parecidos, utilizando banhos com pH 8, enquanto Tharamami et al. (2006) obtiveram uma estrutura diferente para essa liga, com quantidades muito superior de grãos, utilizando banhos com pH 3. O pH dos banhos aparenta ter grande efeito sobre a morfologia, uma vez que esse parâmetro afeta a distribuição das espécies complexadas no banho, alterando o mecanismo de redução dos metais.

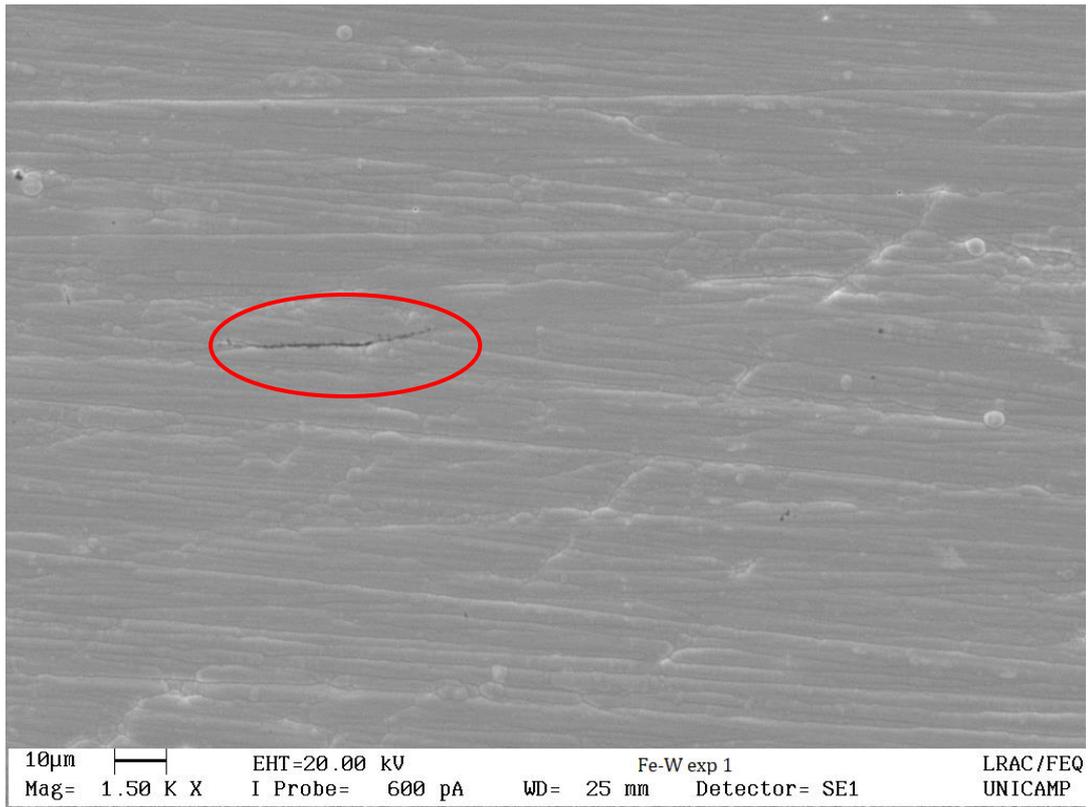


Figura 17: Micrografia de liga Fe-W com presença de micro falha.

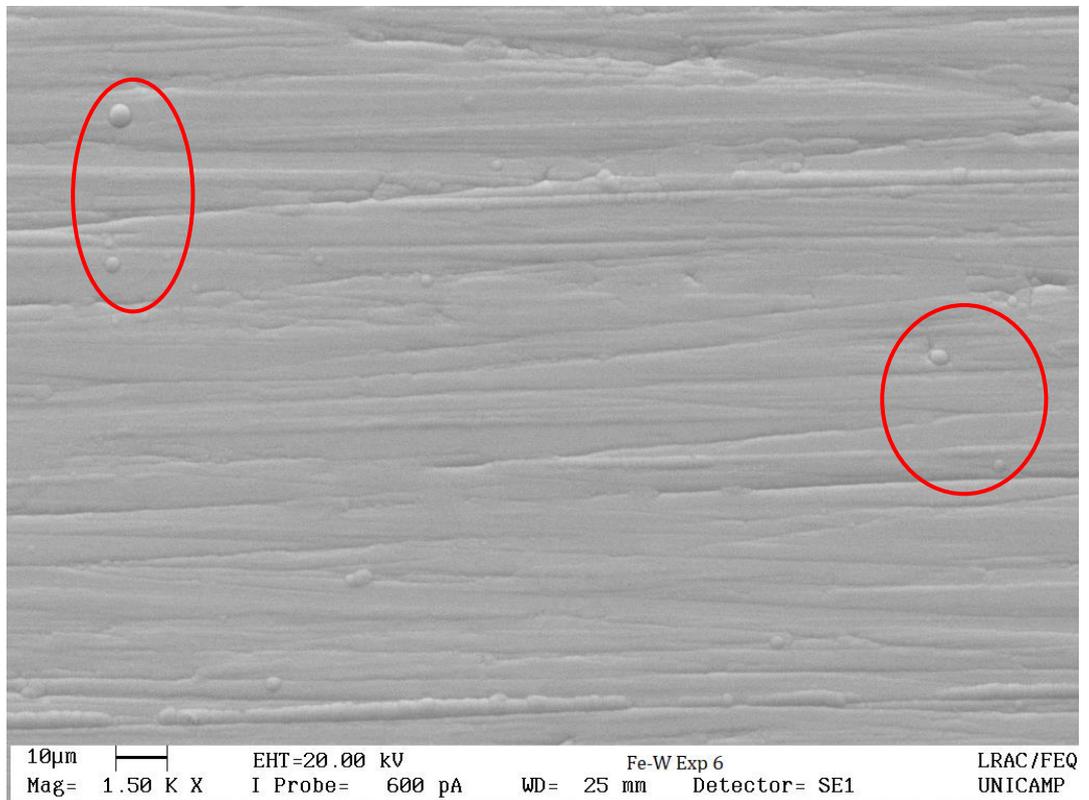


Figura 18: Micrografia de liga Fe-W, com destaque para os grãos.

4.3. Cristalinidade dos Revestimentos

A Figura 19 apresenta o resultado de Difração de Raios X para as ligas metálicas de Cu-W e Fe-W. A liga de Cu-W apresentou picos de difração nos ângulos de 43° , 51° e 74° , indicando que esse material é cristalino. A partir desses ângulos, os planos cristalinos para essa liga possuem distâncias interplanares de 110 nm, 98 nm e 79 nm, respectivamente, calculados a partir da lei de Bragg (Equação 31). Esse nível de cristalinidade difere do que já foi apresentado para essa liga por Bacal et al. (2015).

Para a liga de Fe-W, observa-se uma banda de difração, em uma faixa de ângulos característica para esse material (Tsyntsaru et al., 2009), caracterizando essa liga como amorfa. O pico em 74° é referente ao cobre do substrato. A obtenção de ligas amorfas com tungstênio é de interesse, por apresentar melhores resultados de resistência à corrosão (DONTEN et al., 2000).

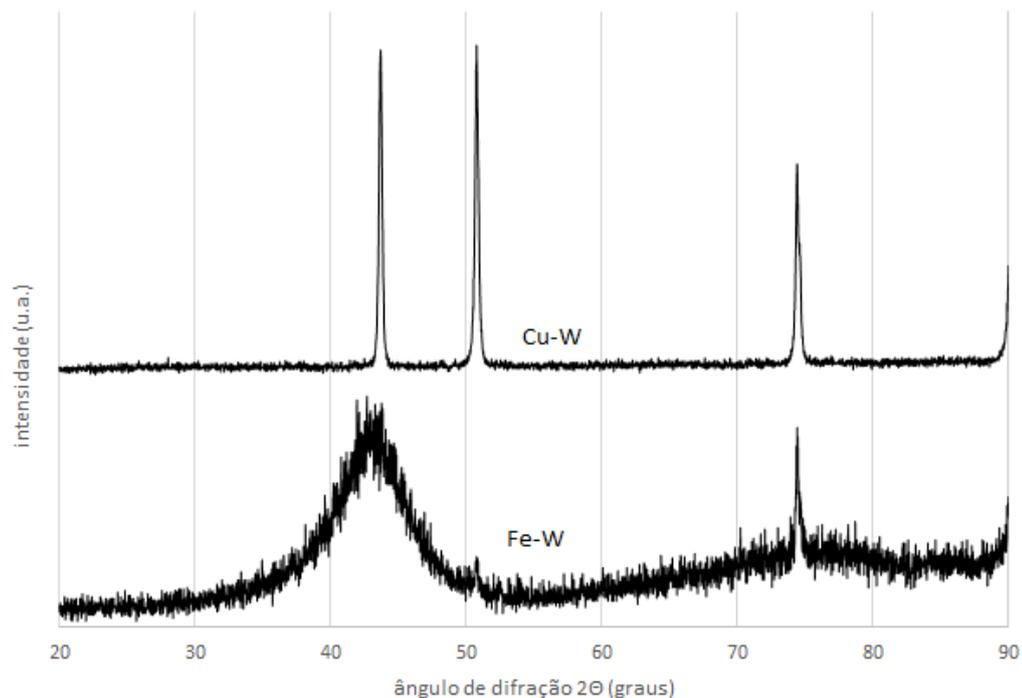


Figura 19: Espectros de difração de raios X para as ligas obtidas

4.4. Resistência à Polarização

A Figura 20 fornece as curvas de Tafel obtidas para as ligas de ferro e tungstênio. A partir dessas curvas, foi possível obter os valores de potencial de corrosão, densidade de

corrente de corrosão e resistência à polarização, apresentados na Tabela 7. O material obtido no experimento 2 da Tabela 6 apresentou elevada deterioração, após o ensaio de eletrodeposição, por isso o ensaio de corrosão não foi realizado para esse ponto do planejamento 2. Além disso, foi observado comportamento de passivação em potenciais elevados (Argañaraz et al., 2013), provavelmente pela formação de Fe_3O_4 aderente. A coloração preta das ligas após os ensaios de corrosão reforça essa hipótese.

Os valores de resistência à polarização ficaram no intervalo de 6926 a 9925 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. A densidade de corrente de corrosão variou de 1,974 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, no experimento 7, a 4,439 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, no experimento 1. A liga do experimento 1, apesar de ter apresentado o maior teor de tungstênio dentre os revestimentos obtidos, apresentou o menor resultado de resistência à corrosão. A presença de micro falhas nesse material, conforme ilustrado na Figura 17, pode explicar tal resultado.

Porto (2016) reportou valores de R_p na faixa de 890 a 4930 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, e densidades de corrente de corrosão em valores de 5,4 a 38,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, em ligas de Fe-W com menores teores de tungstênio. O aumento no teor de tungstênio nas ligas promoveu uma melhora em suas propriedades anticorrosivas, evidenciando a vantagem em se obter tais composições nessas ligas. Wang et al. (2016) obtiveram valores de densidade de corrente de corrosão de 2,78 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para ligas sem tratamento térmico, não reportando a composição dos depósitos.

Tabela 7: resultados de corrosão para a liga Fe-W

Exp	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)
1	-679,145	4,439	6926,799
3	-752,830	2,633	8434,927
4	-753,257	2,010	9924,046
5	-695,989	2,906	6946,229
6	-774,577	2,806	8581,524
7	-705,006	1,974	8260,388

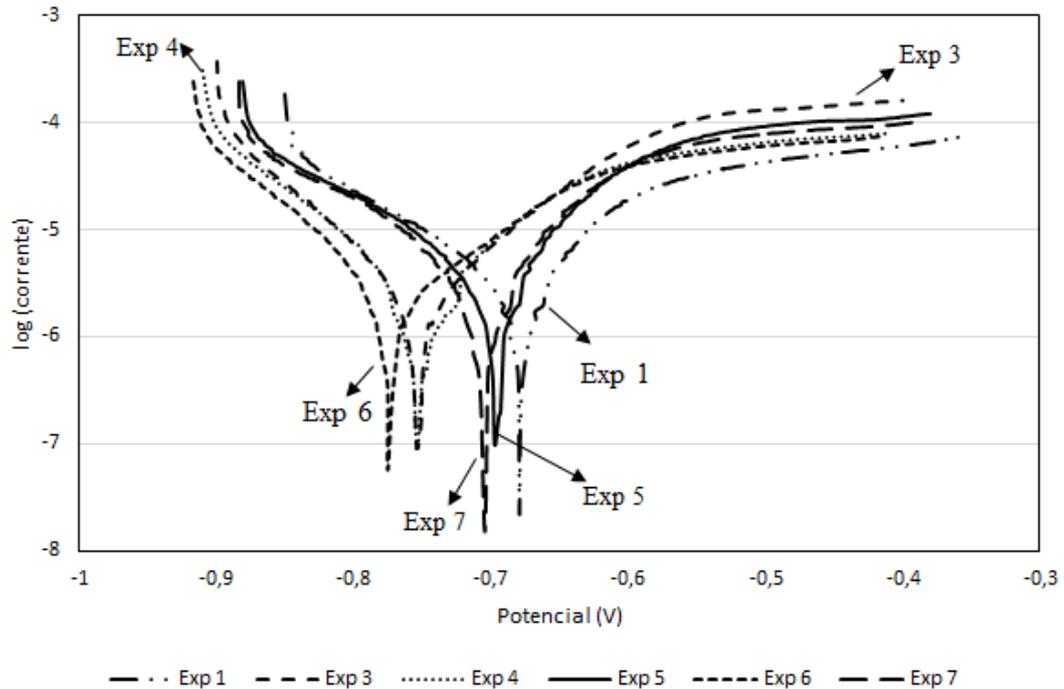


Figura 20: Curvas de Tafel para as ligas Fe-W.

4.5. Impedância Eletroquímica

A Figura 21 fornece os resultados dos testes de impedância realizados com as ligas de ferro e tungstênio, na forma do diagrama de Nyquist. Foi verificado o comportamento de controle difusional semi-infinito para baixos valores de frequência de corrente elétrica. Para altos valores de frequência, foi possível observar a formação do arco capacitivo característico da dupla camada. Fisicamente, para baixa frequência, o esgotamento das espécies eletroativas na região próxima ao substrato leva a uma redução da corrente elétrica, o que é interpretado pelo equipamento como um aumento da impedância real do sistema, e sobre a impedância imaginária o acúmulo de cargas devido ao processo difusional promove o seu aumento, o que justifica o formato de reta crescente observado nos gráficos da Figura 26. Em alta frequência, as reações ocorrem de forma muito acelerada, evitando que a difusão no eletrólito afete o processo (Bard & Faulkner, 2001). Wang et al. (2016) obtiveram o mesmo comportamento para suas ligas, com tratamento térmico de até 400 °C.

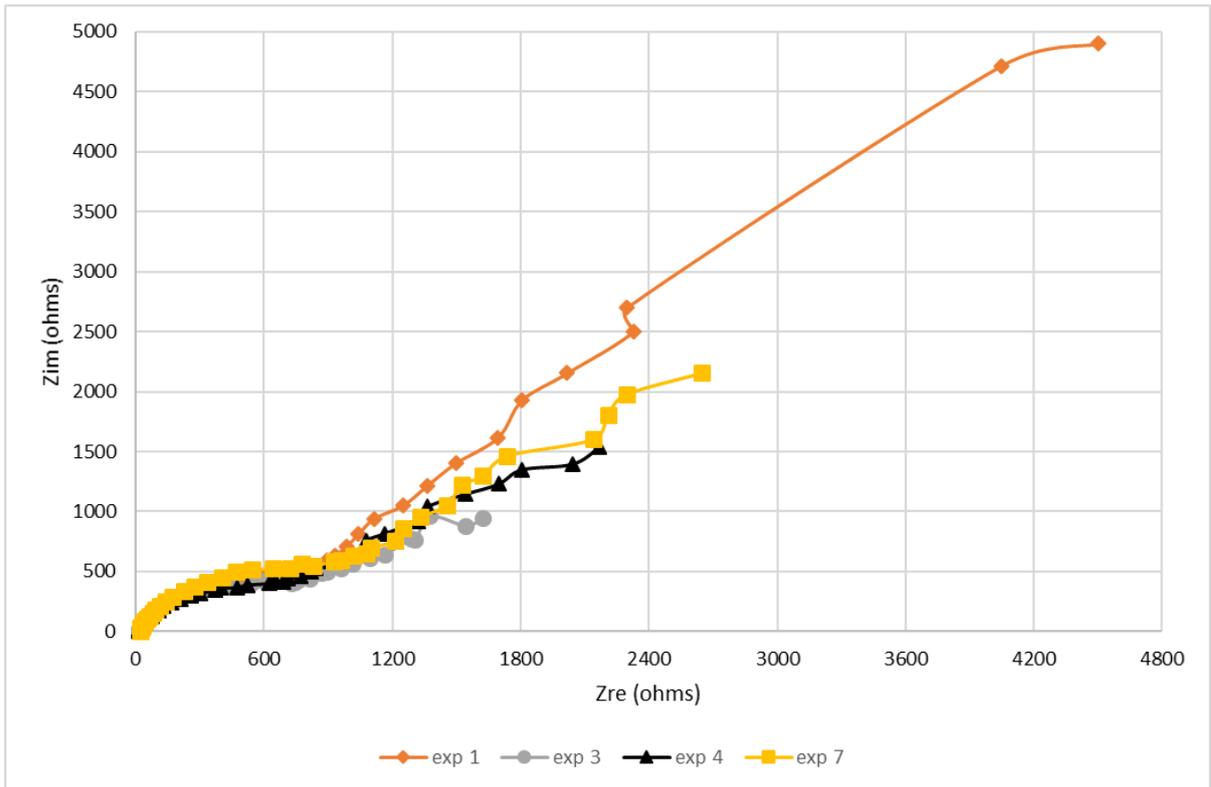


Figura 21: Diagrama de Nyquist para os experimentos 1, 3, 4 e 7 da liga Fe-W

5. CONCLUSÃO

Foram obtidas ligas de cobre-tungstênio e ferro-tungstênio por eletrodeposição. Os resultados para a liga de Cu-W mostraram elevada dispersão dos valores de eficiência de deposição, variando de 0,47 a 56,5%, e a composição dos depósitos apresentou porcentagens de tungstênio até 30% em massa. Os maiores valores de eficiência foram obtidos para concentração de sulfato de cobre de 0,1 mol/L e densidade de corrente de 75 mA/cm², enquanto a liga obtida com a maior porcentagem de tungstênio foi produzida com concentração de tungstato de sódio de 0,35 mol/L, concentração de sulfato de cobre de 1,5 mmol/L e densidade de corrente de 75 mA/cm². Foi observada a necessidade de uma alta relação entre tungstato e cobre para promover a eletrodeposição de uma liga metálica. Os depósitos obtidos tiveram estrutura cristalina.

As ligas de Fe-W apresentaram maior homogeneidade, principalmente se comparadas às de Cu-W, tanto em eficiência de deposição, 3,0 a 12,6%, como em porcentagem de tungstênio, 64 a 70% em massa. A concentração de citrato de amônio de 0,3 mol/L e de tungstato de sódio de 0,1 mol/L foram responsáveis pelos valores mais baixos citados, e os mais altos foram obtidos com concentração de 0,1 mol/L para esses dois componentes do banho eletrolítico. As ligas obtidas tiveram estrutura amorfa.

A resistência à polarização das ligas de ferro e tungstênio obteve valores de 6926 a 9925 ohm*cm², acima de valores antes reportados para essa liga, evidenciando maior resistência à corrosão para ligas com maiores teores de tungstênio. Também foi verificado possível passivação em potenciais acima do potencial de corrosão. Os ensaios de impedância para as ligas de Fe-W indicaram controle da corrosão por difusão em baixas frequências da onda de corrente alternada.

6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

6.1. Artigo Submetido em Periódico Internacional

1. V.L. Bellia, M.B. Porto, F.L. Moreira, A.F. Almeida Neto, Obtention of Fe-W electrodeposited alloys with tungsten as the major component, submetido para o periódico Materials Research and Technology.

6.2. Trabalho Apresentado e Publicado em Anais de Congresso

1. V.L. Bellia, Almeida Neto, A.F., Otimização dos parâmetros operacionais para eletrodeposição da liga de cobre e tungstênio, Em: XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maringá, 2017.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Alterar a composição do banho de cobre-tungstênio para que o pH seja constante;
2. Estudar a codeposição de molibdênio com cobre;
3. Verificar a formação de ligas ternárias cobre-tungstênio e mais um metal indutor (ferro, cobalto ou níquel);
4. Analisar aplicações variadas para ligas de cobre-tungstênio, como catalisador;
5. Verificar alterações de propriedades mecânicas de ligas Fe-W com alto teor de tungstênio.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIMADADI, H., AHMADI, M., ALIOFKHAZRAEI, M., YOUNESI, S. R., *Corrosion Properties of Electrodeposited Nanocrystalline and Amorphous Patterned Ni-W Alloy*, *Materials and Design*, v. 30, p. 1356-1361, 2009

AMARANTE, T. A., SILVA, S. C., ALMEIDA NETO, A. F., *Influence Assessment of Operating Parameters in Synthesis of Zn-Ni Alloys for Process Electrodeposition*, *Chemical Engineering Transactions*, v. 57, p. 1651-1656, 2017.

ARGAÑARAZ, M., RIBOTTA, S., FOLQUER, M., BENÍTEZ, G., RUBERT, A., GASSA, L., VELA, M., SALVAREZZA, R., *The Electrochemistry of Nanostructured Ni-W Alloys*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 17, p. 307-313, 2013.

ARGAÑARAZ, M., RIBOTTA, S., FOLQUER, M., ZELAYA, E., LLORENTE, C., RAMALLO-LÓPEZ, J., BENÍTEZ, G., RUBERT, A., GASSA, L., VELA, M., SALVAREZZA, R., *The Chemistry and Structure of Nickel-Tungsten Coatings Obtained by Pulse Galvanostatic Electrodeposition*, *Electrochimica Acta*, v. 72, p. 87-93, 2012.

ASKELAND, D., *The Science and Engineering of Materials*, segunda edição, editora Chapman & Hall, 1992.

AZEVEDO, C. A. C.; WORMSBECKER, L. E.; ADAIME, L. M.; MILEK, J. L.; SCHEER, S. **Corrosão em estruturas metálicas.** Disponível em: <http://www.cesec.ufpr.br/metallica/patologias/corrosao/corrosao-texto.htm>, publicado em 10 de fevereiro de 2003, acesso em: 11 de abril de 2016.

BACAL, P., INDYKA, P., STOJEK, Z., DONTEN, M., *Unusual Example of induced Codeposition of Tungsten. Galvanic Formation of Cu-W Alloy*, *Electrochemistry Communications*, v. 54, p. 28-31, 2015.

BACAL, P., STOJEK, Z., DONTEN, M., *Optimization of CuW alloy electrodeposition towards high-tungsten content*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 20, p. 3143-3150, 2016.

BALDESSIN, C. F., NEPEL, T. C. M., ALMEIDA NETO, A. F., *The Influence of Ni and Co Concentration in the Electroplating Bath on Ni-Co-W Alloys Properties*, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, in press, 2017, Article DOI 10.1002/cjce.23076.

BARBANO, E.P., CARLOS, I.A., VALLÉS, E., *Electrochemical synthesis of Fe-W and Fe-W-P magnetic amorphous films and Fe-W nanowires*, *Surface and Coatings Technology*, v. 324, p. 80-84, 2017.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R., *Electrochemicals Methods: Fundamentals and Applications*, segunda edição, editora John Wiley & Sons, 2001.

BELTOWSKA-LEHMAN, E., *Kinetics of induced electrodeposition of alloys containing Mo from citrato solutions*, *Physica Status Solidi*, v. 11, p. 3514-3517, 2008.

BOBANOVA, Z. I., GRABCO, D. Z., DANITSE, Z., MIRGORODSKAYA, Y., DIKUSAR, A. I., *Electrodeposition and Properties of an Iron-Tungsten Alloy*, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, v. 43, p. 239-247, 2007.

BRENNER, A., *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice*, vol. II, *ACADEMIC PRESS*, Nova York e Londres, p. 191–193, 1963.

BRENNER, A., BURKHEAD, P., SEEGMILLER, E., *Electrodeposition of Tungsten Alloys Containing Iron, Nickel and Cobalt*, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 39, p. 351-383, 1947.

CANO, T.M., **Tungstênio**, disponível em <http://www.dnpm.gov.br/>, acessado em 25/03/2017.

CLARK, W., LIETZKE, M., *The mechanism of the tungsten alloy plating process*, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 99, p. 245–249, 1952.

DONTEN, M., CESIULIS, H., STOJEK, Z., *Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study*, *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 3389-3396, 2000

GENTIL, V. **Corrosão**, 5ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007, 341 p.

GAMBURG, Y. D., ZAKHAROV, E. N., GORYUNOV, G. E., *Electrodeposition, Structure, and Properties of Iron-Tungsten Alloys*, *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 37, p. 670-673, 2001.

GHAFERI, Z., SHARAFI, S., BAHROLOLOOM, M. E., *Effect of current density and bath composition on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited FeCoW alloy*, *Applied Surface Science*, v. 355, p. 766-773, 2015.

INDYKA, P., BELTOWSKA-LEHMAN, E., TARKOWSKI, L., BIGOS, A., GARCÍA-LECINA, E., *Structure characterization of nanocrystalline Ni-W alloys obtained by electrodeposition*, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 590, p. 75-79, 2014.

JONES, D. A.; GREENE, N. D. *Electrochemical detection of localized corrosion*. *Corrosion*. N. 25, p. 367, 1967.

LAMMEL, P., RAFAILOVIC, L., KOLB, M., POHL, K., WHITEHEAD, A., GRUNDMEIER, G., GOLLAS, B., *Analysis of Rain Erosion Resistance of Electroplated Nickel-Tungsten Alloy Coatings*, *Surface & Coatings Technology*, v. 206, p. 2545-2551, 2012.

MARINHO, F.A., SANTANA, F.S.M., VASCONCELOS, A.L.S., SANTANA, R.A.C., PRASAD, S., *Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys*, *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 13, p. 522-528, 2002.

MOREIRA, F. L., PORTO, M. B., VIEIRA, M. G. A., SILVA, M. G. C., ALMEIDA NETO, A. F., **Obtenção e caracterização de ligas de Fe-W destinadas à proteção anticorrosiva**, em Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos, 2015.

NACE®, *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*, 2002.

OLIVEIRA, A., COSTA, J., SOUSA, M., ALVES, J., CAMPOS, A., SANTANA, R., PRASAD, S., *Studies on Electrodeposition and Characterization of the Ni-W-Fe Alloys Coatings*, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 619, p. 697-703, 2015.

PARDO, Q.; MERINO, M. C.; OTERO, E.; LÓPEZ, M. D.; M'HICH A., *Influence of Cr additions on corrosion resistance of Fe- and Co- based metallic glasses and nanocrystals in H₂SO₄*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352 p. 3179-3190, 2006.

PORTO, M. B., **Otimização do processo de eletrodeposição e caracterização físico-química das ligas metálicas de Fe-W, Ni-W e Co-W**, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2016, 75p., Dissertação (Mestrado).

PORTO, M. B.; ALVIM, L. B.; ALMEIDA NETO, A. F., *Nickel removal from wastewater by induced co-deposition using tungsten to formation of metallic alloys*, *Journal of Cleaner Production*, v. 142 p. 3293-3299, 2017.

PUIGDOMENECH, I. *Chemical Equilibrium Diagrams. Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH)*, Estocolmo, 2004.

RODRIGUES, M.I., IEMMA, A.F., **Planejamento de experimentos & otimização de processos**, 3ª Edição, Editora Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, Campinas, 2014, 358 p.

SANDLER, S. I., *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*, quarta edição, editora John Wiley & Sons, 2006, 945 p.

SANTANA, R., CAMPOS, A., PRASAD, S., **Otimização do Banho Eletrolítico da Liga Fe-W-B Resistente à Corrosão**, *Química Nova*, v. 30, p. 360-365, 2007.

SANTANA, R., PRASAD, S., SANTANA, F., **Revestimento Eletrolítico com uma Liga amorfa de Ni-W-B Resistente à Corrosão e ao Desgaste**, *Eclética Química*, v. 28, p. 69-76, 2003.

SIBILIA, J., *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, VCH Publishers, Nova York, 1988.

STERN, M.; GEARY, A. L. *Electrochemical polarization I: a theoretical analysis of the shape of polarization curves*, *Journal of the electrochemical society*, v. 104, n.1, p. 56-63, 1957.

SU, F., LIU, C., HUANG, P., *Establishing relationships between electrodeposition techniques, microstructure and properties of nanocrystalline Co-W alloy coatings*, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 557, p. 228-238, 2013.

TAYLOR, S.R., GILEADI, E., *Physical interpretation of the Warburg impedance*, *Corrosion Science*, v. 51, p. 664-671, 1995.

THARAMAMI, C.N., BEERA, P., JAYARAM, V., BEGUM, N.S., MAYANNA, S.M., *Studies on electrodeposition of Fe-W alloys for fuel cell application*, *Applied Surface Science*, v. 253, p. 2031-2037, 2006.

TSYNTSARU, N., BOBANOVA, J., YE, X., CESIULIS, H., DIKUSAR, A., PROSYCEVAS, I., CELIS, J.-P., *Iron-tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths*, *Surface & Coatings Technology*, v. 203, p. 3136-3141, 2009.

TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., BUDREIKA, A., YE, X., JUSKENAS, R., CELIS, J.-P., *The Effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co-W coatings*, *Surface & Coatings Technology*, v. 206, p. 4262-4269, 2012.

TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., PELLICER, E., CELIS, J.-P., SORT, J., *Structural, Magnetic and Mechanical Properties of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Alloys: Intrinsic and Extrinsic Interdependencies*, *Electrochimica Acta*, v. 104, p. 94-103, 2013.

VERNIKAITE, E., TSYNTSARU, N., CESIULIS, H., *Electrochemical co-deposition of tungsten with cobalt and copper: Peculiarities of binary and ternary alloys coatings formation*, *Surface and Coatings Technology*, v. 307, p. 1341-1349, 2016.

WANG, S., ZENG, C., LING, Y., WANG, J., XU, G., *Phase transformation and electrochemical characterizations of electrodeposited amorphous Fe-W coatings*, *Surface and Coatings Technology*, v. 286, p. 36-41, 2016.

WEST, J.M., *Electrodeposition and corrosion process*, segunda edição, editora Van Nostrand Reinhold, 1970, 114 p.

WOLYNEC, S., **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, editora da Universidade de São Paulo, 2002, 163 p.

ANEXOS

A.1. Análise estatística da eficiência de deposição das ligas de cobre e tungstênio

A Figura A.F.1 apresenta o diagrama de Pareto do planejamento 1, analisando a influência das variáveis estudadas sobre a eficiência de deposição. Os valores apresentados ao lado das barras horizontais são referentes à distribuição T, para análise de significância estatística. Para um intervalo de confiança de 95%, o valor tabelado para essa distribuição com dois graus de liberdade é de 2,92. Esse número de graus de liberdade foi obtido pelas repetições no ponto central. Todas as análises estatísticas feitas consideraram esse valor. Um efeito é dito estatisticamente significativo quando seu valor da distribuição T é superior ao valor tabelado, com isso, foi verificado que os efeitos concentração de cobre e densidade de corrente afetam a eficiência de deposição, existindo um efeito combinado entre essas variáveis (Rodrigues & Iemma, 2014).

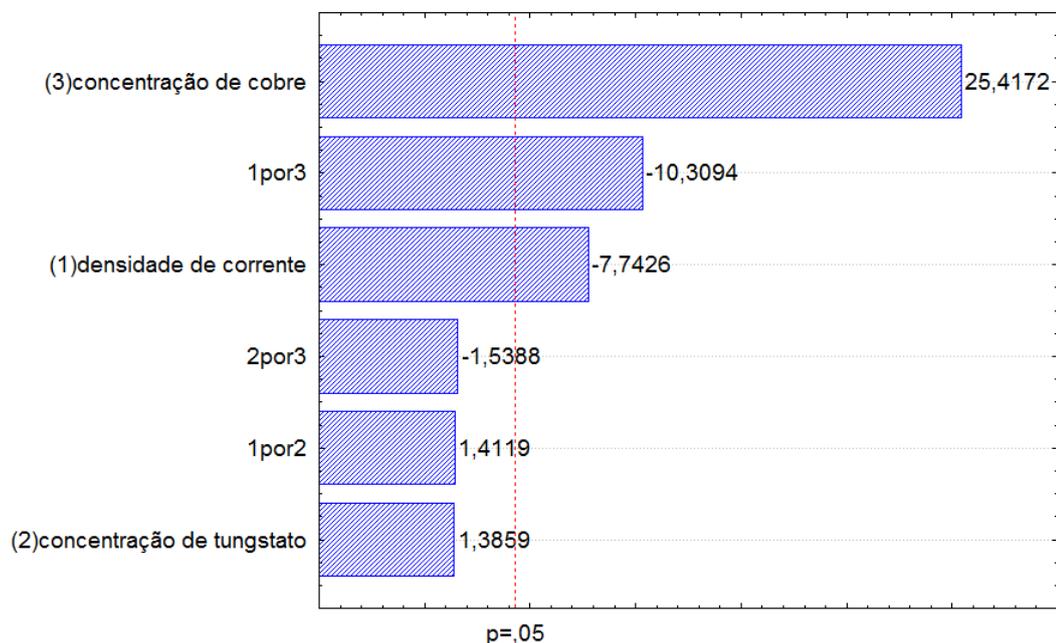


Figura A.F.1: diagrama de Pareto do planejamento 1 para a eficiência de deposição

A partir da análise de significância dos parâmetros estudados, foi possível obter a equação empírica da eficiência de deposição em função dos parâmetros estudados, vista na Equação A.E.1. O ajuste desse modelo, medido pelo coeficiente de regressão, foi de 0,979.

$$\varepsilon = 23,827 - 5,95 * i + 19,533 * C_{Cu} - 7,923 * i * C_{Cu} \quad (A.E.1)$$

A significância do modelo foi verificada pela distribuição F, calculada a partir da tabela ANOVA e apresentada na Tabela A.T.1. O valor calculado da distribuição F para a relação entre regressão e resíduos foi de 105,95, enquanto para a relação entre falta de ajuste e erro puro foi de 3,18. O valor de tabela da distribuição F para o conjunto de graus de liberdade da primeira análise (3 e 7) foi de 4,35, e para a segunda (5 e 2 graus de liberdade) foi de 19,3. Um modelo é dito significativo quando seu valor de distribuição F para regressão e resíduos é superior ao tabelado e a distribuição F para a falta de ajuste e o erro puro é mais baixo que o tabelado (Rodrigues e Iemma, 2014). Portanto, pode-se afirmar que o modelo empírico obtido para a eficiência de deposição para a liga de cobre e tungstênio é significativo. A Figura A.F.2 fornece a superfície de resposta referente à Equação A.E.1, ilustrando as análises realizadas sobre a correlação entre as variáveis, densidade de corrente e concentração de cobre, e a resposta.

Tabela A.T.1: ANOVA para o modelo da eficiência de deposição da liga Cu-W.

	Soma Quadrática	GL	Média Quadrática
Regressão	3837,548	3	1279,183
Resíduo	84,512	7	12,073
Falta de ajuste	75,063	5	15,013
Erro puro	9,449	2	4,724
Total	3922,008	10	

A.2. Análise estatística da composição das ligas de cobre e tungstênio

A Figura A.F.2 apresenta o diagrama de Pareto do planejamento 1, analisando a influência das variáveis estudadas sobre a porcentagem mássica de tungstênio nos materiais depositados. Considerando um intervalo de confiança de 95%, as três variáveis estudadas, concentração de cobre, concentração de tungstato e densidade de corrente, apresentam influência sobre a composição dos depósitos, existindo efeitos combinados dois a dois com todas as variáveis.

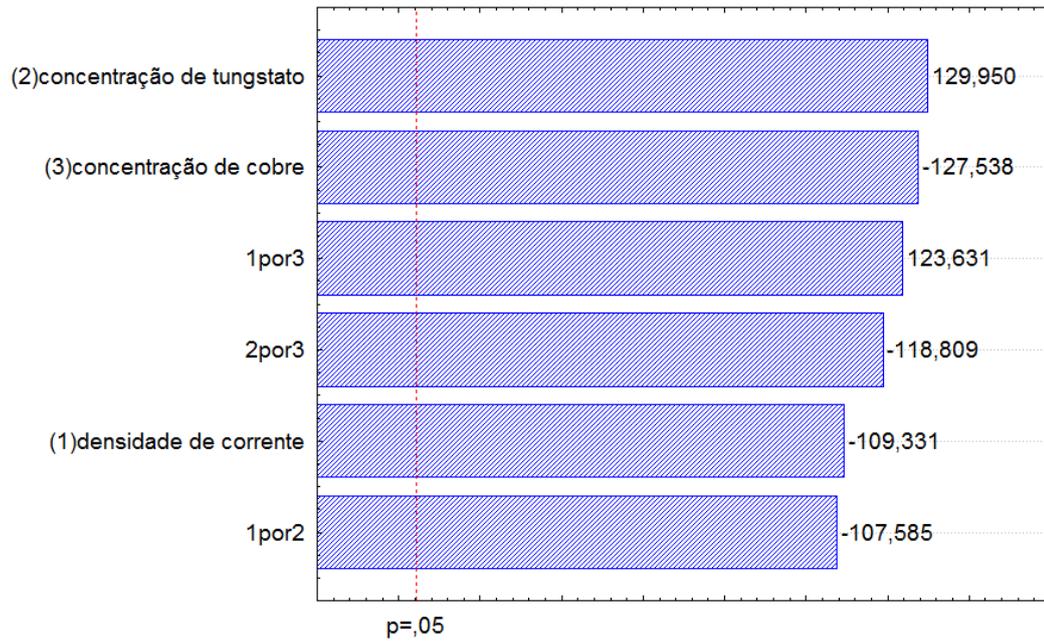


Figura A.F.2: Diagrama de Pareto do planejamento 1 para a composição

A Equação A.E.2 fornece o modelo empírico para a porcentagem mássica de tungstênio das ligas Cu-W, considerando a análise de significância do diagrama de Pareto. Essa equação possui coeficiente de regressão de 0,796. Realizando a análise das distribuições F, com base nos dados apresentados na Tabela A.T.2, os valores calculados para a relação entre regressão e resíduo e falta de ajuste e erro puro foram 2,6 e 109964,14, respectivamente. Os valores tabelados, nesses casos, foram de 6,61, para 6 e 4 graus de liberdade, e 19,0, para 2 e 2 graus de liberdade. Com isso, foi verificado que o modelo para a composição de tungstênio não é estatisticamente significativo.

Tabela A.T.2: ANOVA para o modelo da composição da liga Cu-W.

	Soma Quadrática	GL	Média Quadrática
Regressão	622,651	6	103,775
Resíduo	159,463	4	39,866
Falta de ajuste	159,448	2	22,69
Erro puro	0,0145	2	4,749
Total	782,112	10	

$$\%m_W = 3,47 - 3,288 * i + 3,908 * C_W - 3,835 * C_{Cu} - 3,235 * i * C_W + 3,718 * i * C_{Cu} - 3,573 * C_W * C_{Cu} \quad (A.E.2)$$

A.3. Análise estatística da eficiência de deposição das ligas de ferro e tungstênio

O diagrama de Pareto para a eficiência de deposição do planejamento 2 está apresentado na Figura A.F.3. Em um intervalo de confiança de 95%, é possível verificar que ambas as concentrações estudadas afetaram a eficiência de deposição. Além disso, essas variáveis apresentaram efeito de sinergia.

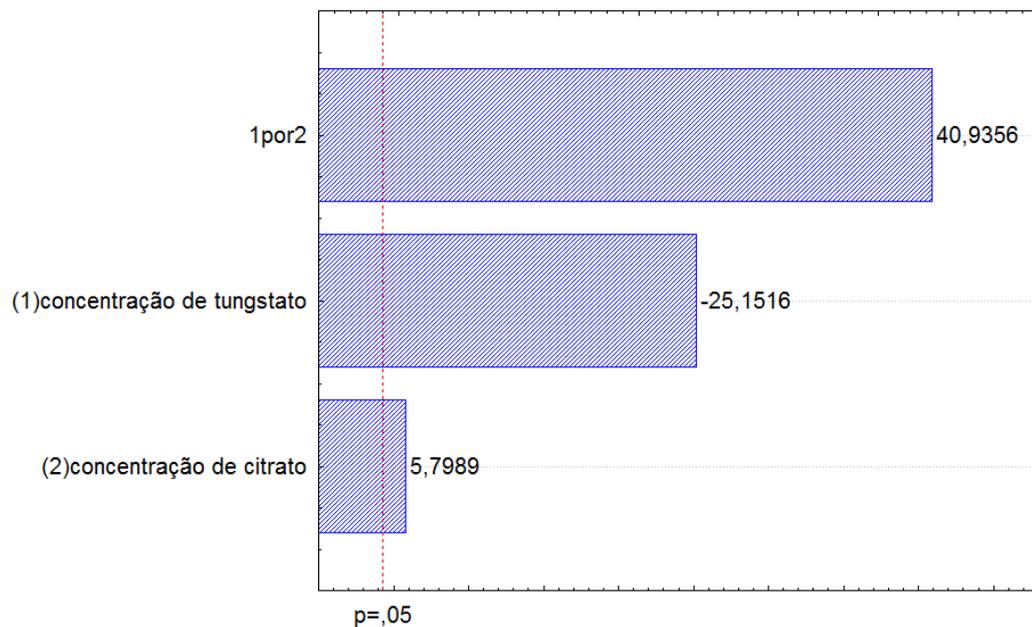


Figura A.F.3: Diagrama de Pareto do planejamento 2 para a eficiência de deposição de Fe-W.

O modelo empírico para a eficiência de deposição das ligas de ferro e tungstênio está descrito pela Equação A.E.3, que possui coeficiente de regressão de 0,739. A Tabela A.T.3 traz as informações de variância do modelo. Por esses dados, foi possível calcular os valores das distribuições F para esse modelo. O valor para a relação entre regressão e resíduos é de 2,833, comparado ao valor tabelado de 9,277, referente a 3 e 3 graus de liberdade. Para a relação entre falta de ajuste do modelo e o erro puro, o valor calculado da distribuição F é de 824,71, e o tabelado é de 18,513, com 1 e 2 graus de liberdade. As análises das distribuições F, associadas ao valor do coeficiente de regressão, indicaram um modelo de baixa significância.

$$\varepsilon = 9,607 - 1,833 * C_W + 0,423 * C_{cit} + 2,983 * C_W * C_{cit} \quad (A. E. 3)$$

Tabela A.T.3: ANOVA do modelo de eficiência de deposição da liga Fe-W

	Soma Quadrática	GL	Média Quadrática
Regressão	49,7274	3	16,5758
Resíduo	17,5511	3	5,8504
Falta de ajuste	17,5086	1	17,5086
Erro puro	0,0425	2	0,02123
Total	67,2785	6	

A.4. Análise estatística da composição das ligas de ferro e tungstênio

A Figura A.F.4 apresenta o diagrama de Pareto do planejamento 2, mostrando a influência das variáveis estudadas sobre a porcentagem mássica de tungstênio nos materiais depositados. Verificou-se que a concentração de citrato de amônio, a concentração de tungstato de sódio e a interação entre essas variáveis contribuíram para obtenção das porcentagens de tungstênio na liga de Fe-W.

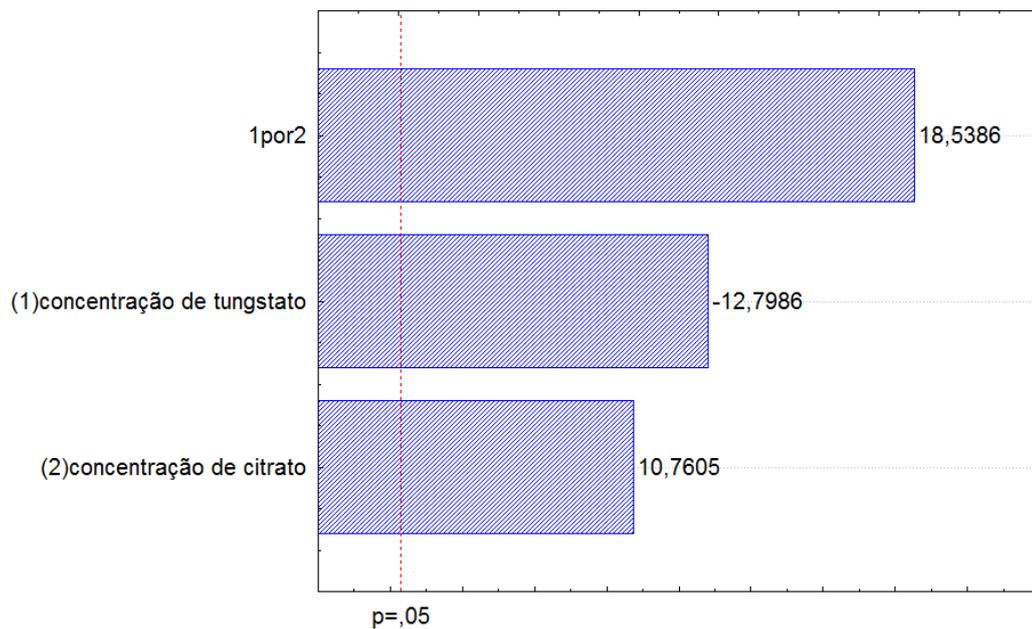


Figura A.F.4: Diagrama de Pareto do planejamento 2 para a composição da liga de Fe-W.

Na Equação A.E.4 tem-se o modelo empírico para a porcentagem de tungstênio das ligas de Fe-W. Esse modelo possui coeficiente de regressão igual a 0,786. Os dados de variância do modelo, utilizados para calcular suas distribuições F e sua significância, estão disponíveis na Tabela A.T.4. A relação entre regressão e resíduos desse modelo possui valor de distribuição F igual a 3,671, e a relação entre falta de ajuste e erro puro o valor de 167,798. Os valores

tabelados para essas relações são as mesmas do modelo de eficiência de deposição dessa liga, 9,277 e 18,513, respectivamente, sendo também de baixa significância.

$$\%m_W = 65,55 - 4,27 * C_{WO_4} + 3,59 * C_{cit} + 6,185 * C_{WO_4} * C_{cit} \quad (A. E. 4)$$

Tabela A.T.4: ANOVA do modelo da composição das ligas de Fe-W

	Soma quadrática	GL	Media quadrática
Regressão	277,5009	3	92,5003
Resíduo	75,6025	3	25,2008
Falta de ajuste	74,7120	1	74,7120
Erro puro	0,8905	2	0,4453
Total	353,1034	6	