



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – FEQ

DANIELLA GONÇALVES PORTELA

**RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL POR ELETRODEPOSIÇÃO PARA FORMAÇÃO DE
LIGAS COM TUNGSTÊNIO E COBALTO**

**NICKEL RECOVERY BY ELETRODEPOSITION TO FORMATE ALLOYS WITH
TUNGSTEN AND COBALT**

Campinas

2019

DANIELLA GONÇALVES PORTELA

**RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL POR ELETRODEPOSIÇÃO PARA FORMAÇÃO DE
LIGAS COM TUNGSTÊNIO E COBALTO**

**NICKEL RECOVERY BY ELETRODEPOSITION TO FORMATE ALLOYS WITH
TUNGSTEN AND COBALT**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Dissertation presented to the Faculty of Chemical Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master, in Chemical Engineering.

Orientador: Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

ESSE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA DANIELLA GONÇALVES PORTELA E
ORIENTADA PELO PROF. DR. AMBRÓSIO
FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO

Campinas

2019

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 88882.329661/2019-01

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1987-3421>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

P832r Portela, Daniella Gonçalves, 1993-
Recuperação de níquel por eletrodeposição para formação de ligas com tungstênio e cobalto / Daniella Gonçalves Portela. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

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

1. Efluente. 2. Ligas metálicas. 3. Corrosão e anticorrosivos. 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: Nickel recovery by electrodeposition to formate alloys with tungsten and cobalt

Palavras-chave em inglês:

Effluent

Metallic alloys

Corrosion and anti-corrosion

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto [Orientador]

Gustavo Doubek

Adriano Luiz Tonetti

Data de defesa: 22-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Daniella Gonçalves Portela e aprovada no dia 22 de fevereiro de 2019 pela Comissão Examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto – Orientador – FEQ/UNICAMP

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.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por toda a sabedoria.

Ao Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto, por todas as orientações.

Aos meus pais, Maria e Paulo pelo incentivo e apoio.

Ao meu companheiro, Marllon pela paciência e as ajudas.

Aos parceiros e amigos de laboratório, pela dedicação e todos os diálogos que sempre ajudaram a melhorar meus resultados na pesquisa.

A todos os amigos do RegisPG, Sahaja Yoga, GGFEF, funcional e DEMIC pelas horas de distração e risadas que foram essenciais para atravessar as dificuldades durante o mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A procura por inovações tecnológicas para suprir as necessidades de uma produção eficiente e limpa motivam o desenvolvimento de pesquisas como a remoção de metais tóxicos de efluentes e o aperfeiçoamento de materiais com boa durabilidade e resistente a corrosão. Neste trabalho promoveu-se a síntese de ligas ternárias a partir de um planejamento feito com banho sintético e um com efluente contendo níquel para reciclar uma parte desse níquel e obter um material com propriedades anticorrosivas. Os resultados das eletrodeposições das ligas obtidas com a remoção do níquel e por reagentes sintéticos puros foram avaliados considerando a capacidade de recuperação do níquel da fase líquida, a eficiência de deposição e o desempenho dessas ligas em um meio corrosivo para revestimento industrial em diferentes condições físico-químicas. Os métodos de caracterização utilizados nas ligas obtidas serão: Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX), para analisar a cristalinidade, a homogeneidade, a composição e a distribuição dos constituintes da liga. Com a caracterização das ligas foi observado que a diferença de potencial durante a eletrodeposição se manteve constante e resultou em deposição preferencial dos grãos, formando revestimentos com composições parecidas, independente dos parâmetros. Todas as ligas foram policristalinas com uma fase homogênea das estruturas cúbica de face centrada e hexagonal compacta. A partir do banho sintético foram utilizados valores de parâmetros que tiveram características morfológicas e cristalinas ao do banho sintético, porém com maior eficiência em um menor tempo de eletrodeposição. O percentual de remoção de níquel do efluente foi de apenas 12%, indicando a baixa eficácia de remoção, porém observou-se uma relação entre aumento de remoção para temperaturas maiores. As ligas de maior eficiência catódica se tornam resistentes à corrosão ($159 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), quando comparadas a outros resultados da literatura do Ni-Co-W. Nas ligas depositadas a partir do efluente a resistência a corrosão foi propiciada nos depósitos com maior quantidade de massa por unidade de área. Como principal resultado desse trabalho foi obtida uma liga de Ni-Co-W, produzida a partir de um efluente, com eficiência catódica de 86,89%, densidade de corrente de corrosão de $0,489 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e potencial de corrosão de $-160,46 \text{ V}$.

Palavras-chaves: efluente; liga metálica; Ni-Co-W; anticorrosiva.

ABSTRACT

The research for technological innovations to supply necessities of efficient and clean production motivates studies development such as the removal of toxic metals from effluents and new materials with good durability. In this study, the ternary alloys were produced from baths with synthetic reagents and with effluent nickel to recycle nickel from effluent and obtain a material resistant to corrosion. The electrodeposited alloys obtained with nickel removal and by pure synthetic reagents were evaluated considering the nickel recovery capacity of the liquid phase, the current efficiency and the performance of these alloys in a corrosive medium for industrial coating in different physical-chemicals conditions. The X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy with X-ray Dispersive Energy (EDX) chemical analysis methods were used to analyze the crystallinity, homogeneity, composition and compounds distribution in the alloy. With the coatings characterization it was observed that overpotential was maintained constant and resulted in grains preferential deposition, forming coatings with similar compositions, independent of parameters. All the alloys were polycrystalline with cubic face centered (fcc) and hexagonal close-packed (hcp) structures homogeneous phase. In the baths with effluent were obtained deposits with morphological and crystalline characteristics similar to the synthetic bath, however they presented greater efficiency and were evaluated in a shorter electrodeposition time. The nickel removal percentage from effluent was 12%, indicating low removal efficiency, however, a relationship between increased removal at higher temperatures was observed. The higher cathodic efficiency alloys become resistant to corrosion ($159 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) when compared to other results for Ni-Co-W found in literature. In the alloys obtained through effluent bath, the corrosion resistance was favored in deposits with more mass per unit of area. The main result of this work was a Ni-Co-W alloy produced from an effluent, with 86.89% of cathodic efficiency, $0.489 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ of corrosion current density and corrosion potential of -0.16046 V .

Keywords: effluent; metallic alloy; Ni-Co-W; anticorrosive.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da dupla camada elétrica segundo o modelo de Gouy-Chapman (Adaptado, West 1965).	31
Figura 2 - Gráfico de E vs. Log $ \Delta i $ (Wolyneec 2003).	33
Figura 3 - Semicírculo de impedância eletroquímica. Adaptado (Wolyneec 2003).	36
Figura 4 - Representação esquemática da célula eletrolítica em que foram feitos os experimentos (Porto 2016).	39
Figura 5 - Esquema do fluxo de massa estudado para identificar a remoção de Ni no efluente.	42
Figura 6 - Esquema da célula de três eletrodos montada para os ensaios de corrosão. Adaptado (Porto 2016).	44
Figura 7 - Espécies metálicas de a) níquel, b) cobalto e c) tungstênio.	46
Figura 8 - Superfície de resposta da eficiência faradaica em relação a temperatura e a densidade de corrente, mantendo a rotação fixa no menor nível, para a eletrodeposição com o banho sintético.	48
Figura 9 - Superfície de resposta da eficiência faradaica para a eletrodeposição com o banho usando o efluente e variando apenas temperatura e densidade de corrente.	50
Figura 10 - Distribuição do Ni, Co e W em uma aproximação de 1000x da liga eletrodepositada a partir do banho sintético.	52
Figura 11 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos Exp 1 e Exp 5 eletrodepositado à 60 °C e 10 mA/cm ² , com respectivas rotações de 10 rpm e 16 rpm.	54
Figura 12 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos Exp 2 e Exp 6 eletrodepositado à 80 °C e 10 mA/cm ² , com respectivas rotações de 10 rpm e 16 rpm.	55
Figura 13 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos Exp 3 e Exp 7 eletrodepositado à 60 °C e 50 mA/cm ² , com respectivas rotações de 10 rpm e 16 rpm.	55
Figura 14 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos Exp 4 e Exp 8 eletrodepositado à 80 °C e 50 mA/cm ² , com respectivas rotações de 10 rpm e 16 rpm.	55
Figura 15 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas ao Exp 9 e Exp 10, pontos centrais, eletrodepositado à 70 °C, 30 mA/cm ² e 13 rpm.	56
Figura 16 - Distribuição do Ni, Co e W em uma aproximação de 1000x da liga eletrodepositada	

a partir do banho com o efluente.	58
Figura 17 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos experimentos 1E (Exp. 1E), 3E (Exp. 3E), 4E (Exp. 4E) e o ponto central E (Exp. CE).	59
Figura 18 - Ampliações de a) 100 vezes e, b) 5000 vezes da superfície do experimento 2E, planejamento 2 ² .	60
Figura 19 - Gráficos de difratogramas das ligas de Ni-Co-W, com identificação dos picos cristalinos.	62
Figura 20 - Gráficos de difratogramas das ligas de Ni-Co-W utilizando o banho com efluente, dos experimentos 2E e 3E.	65
Figura 21 - Gráficos de difratogramas das ligas de Ni-Co-W utilizando o banho com efluente, dos experimentos 5E, 4E e 1E.	65
Figura 22 - Gráfico do tamanho médio dos grãos de Co e Ni com W incorporado, nos depósitos do a) banho sintético e no b) banho com o efluente	67
Figura 23 - Gráfico da variação de massa durante a eletrodeposição.	71
Figura 24- Diagramas de Nyquist obtidos para os experimentos de 1 ao 8 em meio corrosivo de 0,1 M de NaCl.	72
Figura 25 - Curvas potenciodinâmica de polarização para os Exp. 6, eletrodepositado a 10 mA/cm ² e 80 °C, e o Exp. 8, eletrodepositado a 50 mA/cm ² e 60 °C.	74
Figura 26 - Diagrama de Nyquist dos Exp. 1 e 4 realizados em meio corrosivo de NaCl 0,1 M.	76
Figura 27 - Diagrama de Nyquist dos Exp. 2E, 3E e um ponto central realizados em meio corrosivo de NaCl 0,1 M.	77
Figura 28- Representação dos resultados de impedância com o gráfico de Bode.	79
Figura 29 - Curvas potenciodinâmica de polarização para todos os experimentos do planejamento 2 ² com o efluente.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^3 para eletrodeposição do banho sintético.	41
Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 para eletrodeposição do banho composto com o efluente.	41
Tabela 3 - Eficiências de deposição das ligas de Ni-Co-W obtidas no banho sintético.	47
Tabela 4 - Análise de variância ANOVA dos 11 experimentos do banho sintético.	47
Tabela 5 - Eficiências de deposição das ligas de Ni-Co-W obtidas no banho com efluente.	49
Tabela 6 - Análise de variância ANOVA dos 7 experimentos com efluente.	50
Tabela 7 - Eficiências de deposição e composição química das ligas de Ni-Co-W.	51
Tabela 8 - Eficiências de deposição das ligas de Ni-Co-W obtidas no banho com efluente.	57
Tabela 9 - Balanço de massa com os valores de entrada e de saída de níquel do sistema.	70
Tabela 10 - Dados dos testes de corrosão realizados para o planejamento 2^3 .	74
Tabela 11 - Dados dos testes de corrosão realizados para o planejamento 2^2 .	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
NiSO ₄	Sulfato de Níquel
CoSO ₄	Sulfato de Cobalto
Na ₂ WO ₄	Tungstato de Sódio
Ni-Co-W	Liga metálica de níquel, cobalto e tungstênio
PHI	Plano de Helmholtz interno
PHE	Plano de Helmholtz externo
OCP	Potencial de Circuito Aberto
DC	Corrente Direta
AC	Corrente Alternada
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
cfc	Cúbica de face Centrada
hc	Hexagonal compacta
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
I	Densidade de corrente elétrica
C	Concentração de sais do metal indutor
R ²	Coefficiente de regressão
F	Constante de Faraday, igual a 96.485,33 Coulomb/mol
T	Temperatura em Celsius (°C)
m	Massa do revestimento em gramas (g)
t	Tempo de deposição em segundos (s)
i	Corrente total em <i>Ampère</i> (A)
w _j	Fração mássica de metal na liga dada por EDX
n _j	Número de elétrons transferido por cada átomo de metal
M _j	Massa atômica do metal em g/mol
n	Número de elétrons trocados pela redução-oxidação
tc	Tamanho do cristalito

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Potencial elétrico (V)
E_{corr}	Potencial de corrosão (V)
ΔE	Diferença de potencial (V)
E_{ap}	Potencial aplicado (V)
E_{eq}	Potencial de equilíbrio (V)
E_{par}	Potencial de corrosão do par (V)
\tilde{E}	Potencial alternado (V)
b_a, b_c	Parâmetros ou inclinação das retas de Tafel, anódica e catódica
i_{corr}	Corrente de corrosão (A)
I_{corr}	Densidade de corrente de corrosão (A)
\tilde{I}	Corrente alternada (A)
pH	Potencial do hidrogênio
R	Rotação (rpm)
R_p	Resistência de polarização (ohm.cm^2)
R_e	Resistência do eletrólito (ohm.cm^2)
Z	Impedância elétrica (ohm.cm^2)
$ Z $	Módulo da impedância (ohm.cm^2)
Z_{imag}	Componente imaginário da impedância (ohm.cm^2)
Z_{real}	Componente real da impedância (ohm.cm^2)
Z_R	Impedância de um resistor é Z_R (ohm.cm^2)
Ω	Velocidade angular (rad/s)
β	Coefficiente de transferência de carga
η	Sobre potencial em relação ao potencial de corrosão
j	Número complexo
ω	Frequência
C_{dc}	Termo capacitivo
ε	Eficiência de deposição (%)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
3. REVISÃO BIBLOGRÁFICA	18
3.1. Sobre as Ligas de Ni-Co-W	18
3.2. Ligas Metálicas	21
3.2.1. Ligas de Níquel	21
3.2.2. Ligas de Tungstênio	22
3.2.3. Ligas de Cobalto	23
3.3. Parâmetros Operacionais na Eletrodeposição De Ligas	25
3.3.1. Temperatura	25
3.3.2. Rotação	26
3.3.3. Densidade de Corrente	27
3.4. Caracterização das Ligas	29
3.4.1. Difração de Raios X	29
3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	30
3.5. Medidas de Corrosão	31
3.5.1. Método de Tafel	32
3.5.2. Método da Polarização Linear	34
3.5.3. Impedância Eletroquímica	35
4. MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1. Eletrodeposição	38
4.2. Planejamento Experimental	40
4.3. Recuperação do Níquel	41
4.4. Eficiência de Deposição	42
4.5. Ensaio de Caracterização	43
4.6. Ensaio de Corrosão	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. Determinação do pH	45
5.2. Análises das Eficiências Catódicas	47
5.2.1. Banho sintético – planejamento 2 ³	47
5.2.2. Banho com o efluente de Ni – planejamento 2 ²	49

5.3. Caracterização das Ligas de Ni-Co-W	51
5.3.1. Análises MEV e EDS	51
5.3.2. Análises DRX	62
5.3.3. Tamanho do cristalito	67
5.4. Recuperação do Níquel	69
5.5. Ensaio de Corrosão	72
6. CONCLUSÃO	82
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	84
REFERÊNCIAS	85
ANEXOS	90
A.1 Planejamentos Fatoriais Preliminares	90
A.2 Cálculo do Tamanho do Grão	92

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento de indústrias de processos químicos houve aumento do descarte de metais tóxicos para o meio ambiente, direta ou indiretamente, através das águas residuais, especialmente em países em desenvolvimento. Ao contrário de contaminantes orgânicos, metais tóxicos não são biodegradáveis e tendem a acumular-se nos organismos vivos podendo causar problemas para saúde humana e ao meio ambiente. Com normas cada vez mais rigorosas, esses metais se tornaram poluentes ambientais prioritários a serem removidos das águas residuais para proteção dos seres vivos e do ambiente (Fu e Wang 2011). Esse cenário aumenta a demanda por técnicas de produção mais sustentáveis dentro da indústria de processos químicos e que mantenham a qualidade de seus produtos.

Destaca-se entre as diversas indústrias que geram efluentes contaminados com metais a galvanoplastia, que é um processo químico ou eletroquímico com a finalidade de depositar uma fina camada de metal sobre uma superfície metálica ou polimérica. Atividades galvânicas são comuns na indústria de proteção ou embelezamento de peças, e tem aplicação nos ramos automobilístico, da construção civil, de joias folheadas (bijuterias) e de eletrônicos. Essas indústrias utilizam no seu processo de produção grandes quantidades de água limpa, cerca de 30 mil litros por mês, tanto para lavar as peças no processo da galvanoplastia como nos banhos eletrolíticos usados para revestir a peça (SESI-SP, 2007; Sindijoia, 2017). A correta dosagem de metais tóxicos e a eficiência no processo de eletrodeposição também pode evitar o aumento da contaminação de água limpa usada.

Efluentes produzidos na galvanoplastia apresentam efluentes com altas concentrações de íons, em torno de 190 g/L de níquel em banhos desativados, sendo necessária a utilização de um tratamento para serem descartados. No processo convencional de tratamento dos efluentes, contendo íons metálicos diluídos, é feita a precipitação dos metais na forma de hidróxidos com adição de reagentes químicos que aumentam o pH, gerando um lodo como subproduto do tratamento do efluente (Njau et al. 2000; Eddy et al. 2003; Benvenuti et al. 2015). Portanto, o processo de recuperação por eletrodeposição da água residual contendo metais deve ser aperfeiçoado e estudado, pois é de interesse para o setor de galvanoplastia. Na recuperação por eletrodeposição o metal puro pode ser recuperado e reciclado em uma fase através da eletrodeposição. Segundo Chen (2004) a eletrodeposição é uma tecnologia estabelecida com possibilidade de expansões para sua utilização na indústria.

A técnica de recuperação do metal por eletrodeposição ainda possibilita a produção de novos materiais, com características como propriedades anticorrosivas e boa resistência mecânica, que estão ganhando espaço no mercado, devido ao interesse das indústrias em reduzir custos com trocas e reparações de equipamentos. Dentro deste cenário, as ligas metálicas têm se destacado, pois são eficazes para atender o mercado de produtos com ação anticorrosiva. Um dos metais cuja aplicabilidade em ligas vêm sendo estudadas é o tungstênio, pois ele forma ligas muito duras usadas na fabricação de aços para ferramentas de corte, máquinas operatrizes e revestimentos em geral. O tungstênio não pode ser depositado isoladamente, entretanto não há dificuldade experimental em codepositá-lo com metais do grupo do ferro, tanto em banhos ácidos como alcalinos (Davis e Gentry 1956; Brenner 1963).

Apesar da eletrodeposição ser uma técnica estabelecida, ainda são necessários estudos referentes aos efeitos da variação dos parâmetros operacionais, pois estes possibilitam o aumento das eficiências de deposição. A partir de estudos que serão abordados no presente trabalho, é evidente a melhoria das características da camada eletrodepositada devido à mudança de parâmetros, o que é de suma importância para aplicações industriais. As variáveis mais estudadas são agitação mecânica, densidade de corrente elétrica, temperatura, concentração dos reagentes e pH, que podem causar alterações na aderência do filme ao substrato, dureza, homogeneidade, resistência à corrosão e resistência à fragilização por hidrogênio. No mais, temos na região de Campinas um importante polo econômico gerador de efluente contendo níquel, sendo interessantes estudos que visam à remoção desse níquel, bem como sua reutilização.

Portanto, neste projeto foi avaliado a recuperação de níquel de um efluente real da galvanoplastia por meio de codeposição eletroquímica com o tungstênio e cobalto para a formação de ligas metálicas resistentes à corrosão. Os resultados entre a liga obtida por remoção do níquel foram comparados e aperfeiçoados com base nos resultados da liga de Ni-Co-W obtida a partir do banho sintético simulado preparado em laboratório sem o uso do efluente industrial. Do ponto de vista ambiental, foram empregados efluentes provenientes dos banhos do processo de galvanoplastia de bijuterias, potencialmente recicláveis, reduzindo as substâncias tóxicas e a eliminação de rejeitos. O processo possui ainda a vantagem na obtenção de uma liga eletrodepositada com boa aparência e elevada qualidade. Os resultados e a metodologia apresentados neste trabalho podem ser facilmente aplicados e reproduzidos em indústrias de galvanoplastia na produção de revestimentos de maior qualidade.

2. OBJETIVOS

Avaliar um revestimento metálico composto por níquel, cobalto e tungstênio, formados tanto a partir de um banho sintético bem de um banho utilizando efluente de Ni e depositados através de corrente contínua. A pesquisa irá contemplar os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação da eficiência de deposição dos banhos sintético e com efluente utilizando planejamento experimental.
- Caracterização da cristalinidade e morfologia das ligas de Ni-Co-W.
- Determinação do processo de corrosão e a resistência à corrosão das ligas de Ni-Co-W em NaCl 0,1 mol/L.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sobre as Ligas de Ni-Co-W

Os processos empregados na obtenção de ligas metálicas amorfas eletrodepositadas ainda se estabelecem com algum empirismo. Os efeitos da densidade de corrente elétrica, da temperatura e da concentração de tungstênio, sobre o comportamento passivo de ligas de tungstênio, têm sido estudados para a melhor compreensão dos fenômenos que atribuem às características da liga. Resultados publicados por Santana *et al.* (2007) e Farzaneh *et al.* (2011) sobre as características de ligas de Ni-Co e Ni-W indicaram uma melhoria de algumas propriedades do revestimento de Ni, pela presença de Co e W. Segundo Vernickaite *et al.* (2016) as ligas de Ni-Co-W mostram substancial diminuição de microfissuras em sua superfície nodular, quando comparadas as ligas de Co-W. Pesquisas realizadas (Mizushima *et al.* 2006; Wang *et al.* 2006; Grabchikov *et al.* 2009) indicam uso de ligas de Ni-Co em peças que necessitem de ductilidade, resistência ao desgaste e atividade eletrocatalítica, já as ligas de Ni-W são conhecidas por sua microestrutura amorfa, excelente resistência à corrosão, dureza e propriedades magnéticas. Assim, é importante considerar que é possível combinar as propriedades pertencentes ao níquel, cobalto e tungstênio, pois essa liga tem potencial para ser absorvida pelo mercado.

Baldessin, Nepel, Almeida Neto (2017) apresentaram em seus resultados alterações no revestimento devido à variação de Ni e Co no banho. As condições experimentais fixas utilizadas foram 500 A/m² e 20 rpm, durante 60 minutos em temperatura ambiente. Variando as concentrações de Ni e Co, foi comprovado a relação direta entre maior eficiência faradaica em banhos com maior proporção de níquel. Durante o estudo percebeu-se que no nível mais elevado de Ni, do planejamento fatorial, o cobalto e o tungstênio foram depositados com maior dificuldade, entretanto na situação inversa, ou seja, para a menor proporção de níquel do planejamento, houve alta taxa de deposição de tungstênio e maior deposição de cobalto. Os autores também observaram que a cristalinidade do revestimento depende não apenas da presença de boro no banho, mas também das concentrações de Ni e Co, assim aumentando a concentração de Co no eletrólito irá proporcionar maior deposição de Co e W, que produzirá uma liga mais amorfa. E apesar das ligas amorfas serem mais indicadas à resistência a corrosão, os testes de corrosão se mostraram melhores nas ligas cristalinas, com maior concentração de níquel.

Farzaneh *et al.* (2011) estudaram como a densidade de corrente e adsorção de espécies ativas eletroquímicas podem afetar a microestrutura e propriedades das ligas de Ni-Co, Ni-W e Ni-Co-W. A densidade de corrente usada pelos autores nos ensaios foram entre 2,5 mA/cm² a 50 mA/cm² com concentrações de W variando de 11,3% a 4,2%, Co variando de 28,2% a 11,9% e Ni variando entre 62,3% a 84,9%. A evolução da resistência à corrosão obtida na polarização potenciodinâmica linear forneceu os valores de corrente de corrosão 3 µA/cm², 4,5 µA/cm² e 4,5 µA/cm², valores referentes a ordem crescente das densidades de corrente utilizada. Observações feitas em relação as espécies ativas eletroquímicas dos revestimentos de Ni-W e Ni-Co-W indicam que durante a eletrodeposição a adsorção de íons complexos contendo tungstênio desempenham um importante papel na formação morfológica dos revestimentos.

Farzaneh *et al.* (2011) demonstraram que nas mesmas condições de deposição, o revestimento de Ni-Co-W apresentou uma maior porcentagem de Co no depósito, em comparação com a liga binária de Ni-Co, levantando assim, a hipótese de o tungstênio atuar como catalisador. Na pesquisa concluíram que nas ligas de Ni-Co-W algumas características como, o tamanho dos nódulos (6-10 nm), a orientação dos grãos e a estrutura morfológica esférica não estão diretamente relacionadas com as variações de densidade de corrente, devido ao fato dos elementos Co e W provocarem efeitos contrários e simultâneos.

Grabchikov *et al.* (2009) investigaram na liga de Ni-Co-W as fases de composição dos revestimentos eletrodepositados, a microestrutura do revestimento amorfo e os mecanismos de nucleação e crescimento do grão. As eletrodeposições da liga de Ni-Co-W foram realizadas em uma superfície polida de cobre, a partir de uma solução de ácido sulfúrico com adição de tungstato de sódio e citrato, com pH entre 6 e 7, temperatura entre 20 °C e 30 °C e densidade de corrente entre 5 a 40 mA/cm². Os estudos foram realizados com base nos dados obtidos por microscopia eletrônica de varredura associado a um microscópio de transmissão eletrônica e difração raio X. Os revestimentos amorfos estudados eram compostos por 50% de Ni, 25% de Co e 25% de W e 36% de Ni, 38% de Co e 26% de W.

Na fase de composição da liga ternária ocorre a formação de uma série continua de soluções sólidas, em que o cobalto substitui o níquel, tanto no estado cristalino como no estado amorfo, autores já citados (Santana *et al.* 2007; Farzaneh *et al.* 2011) puderam verificar que o tungstênio tem atuação catalisadora sobre o cobalto, facilitando a deposição do cobalto. Grabchikov *et al.* (2009) mostram a ocorrência de uma fase heterogênea, cúbica de face centrada

e hexagonal, na liga ternária com concentrações de tungstênio entre 12% e 14% e uma fase homogênea amorfa com concentrações de tungstênio acima de 20%, que tende a ocorrer com a maior incidência da fase hexagonal. Destacou-se, que o revestimento de Ni-Co-W tem uma rede de microestruturas, que pode variar de acordo com a composição química do revestimento. E ocorre variação da estrutura cristalina a medida que é aumentada a concentração de cobalto no revestimento de Ni-Co-W.

Santana *et al.* (2007) conduziram uma pesquisa de eletrodeposição da liga ternária Ni-Co-W objetivando relacionar os parâmetros operacionais com a resistência a corrosão e eficiência de codeposição da liga. Para isso, algumas técnicas foram usadas, tais como microscopia eletrônica de varredura, análise química por energia dispersiva de raios X, difração de raios X, polarização potenciodinâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O pH foi mantido em 8, a temperatura variou entre 30 °C a 70 °C e a densidade de corrente percorreu uma faixa de 20,0 mA/cm² a 60,0 mA/cm². Os testes de corrosão foram feitos em 0,1 g/mol de cloreto de sódio a temperatura ambiente e a polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica foram usadas para medir a tendência à corrosão em uma célula de três eletrodos.

Por meio de análise estatística de um planejamento fatorial completo, Santana *et al.* (2007) obtiveram resultados para o comportamento da liga Ni-Co-W variando temperatura e densidade de corrente. Eles observaram que a variável densidade de corrente tinha pouca influência na eletrodeposição, entretanto a interação da densidade de corrente com a temperatura foi estatisticamente significativa no processo, mostrando uma interação sinérgica. A liga depositada apresentou boa aderência e qualidade, certificadas pelos resultados da difração raio X que apresentou uma estrutura amorfa. Os valores otimizados para as condições operacionais, em termos de eficiência de deposição, foram de densidade de corrente catódica 60 mA/cm², temperatura de banho de 30 °C, pH 8,0 e velocidade de rotação a 20 rpm, resultando em 46% de eficiência de deposição. O revestimento ótimo em termos de resistência a corrosão da liga teve eficiência de deposição de 36% e foi obtido com densidade de corrente de 60 mA/cm², temperatura de 70 °C, pH 8,0 e velocidade de rotação a 20 rpm. A composição média para a liga mais resistente a corrosão foi 70% de Ni, 8% de Co, 22% de W, o potencial de corrosão e resistência de polarização para essa eficiência de corrosão foram, respectivamente, -508 mV e 4,56.10⁴ Ohm.

Singh, Singh e Tikoo (1980) realizaram uma das primeiras pesquisas de produção

e caracterização da liga de Ni-Co-W. Foi observada a correlação entre o pH do banho, utilizando valores de 2 a 9, e seus efeitos na eletrodeposição. Em banhos com maior concentração de ácido ocorria a diminuição da eficiência faradaica e a concentração de tungstênio se mantinha constante. Variando a porcentagem de cada metal no eletrólito foi possível obter aumentar as concentrações de tungstênio na liga, porém o aumento de tungstênio no banho propiciava a evolução de hidrogênio. A composição da liga também sofreu alterações com as variações de densidade de corrente e temperatura. O estudo da densidade de corrente foi realizado com densidade entre 0,2 a 4,0 A/dm², os depósitos ficaram brilhosos e aderentes com 1,5 A/dm², e para valores de densidade de corrente acima de 1,5 A/dm² as concentrações de tungstênio depositadas eram maiores. Já a temperatura influenciou diretamente na aderência, composição e eficiência faradaica da liga. Ligas depositadas em temperaturas acima de 35 °C eram mais aderentes, além de em conjunto com a diminuição da concentração do cobalto e aumento dos outros compostos haver melhoria da eficiência faradaica.

3.2. Ligas Metálicas

No revestimento de peças metálicas a técnica de eletrodeposição é bem aceita e relativamente simples. Além disso, com a eletrodeposição é possível produzir revestimentos com estruturas em nanocristalinas ou amorfas. A estrutura da liga pode ser modificada pelos parâmetros operacionais utilizados, entretanto as principais características do material são determinadas pela combinação dos metais presentes no eletrólito.

3.2.1. Ligas de Níquel

O níquel é um dos metais mais utilizados no processo de galvanização e pode ser introduzido em diversas ligas metálicas. São comumente encontradas ligas binárias ou ternárias com combinações de níquel, ferro, zinco, cobalto, cobre e alumínio. Essas combinações surgiram devido às possibilidades de uso, por exemplo, no revestimento de peças que necessitem suportar altas temperaturas e corrosão. Revestimentos de Ni com outros metais provocam modificações na estrutura cristalina do Ni, em alguns casos, pode atribuir maior força de tensão e dureza. A liga binária de níquel contendo ferro é comumente estudada, pois a junção desses metais promove a formação de uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), que atribui dureza ao material. Entretanto as combinações entre metais devem ser avaliadas, já

que durante a formação de revestimentos com dois metais ou mais, a interação das partículas não ocorre da mesma forma que seria caso houvesse apenas um metal. Por exemplo, a liga de Fe-Ni propicia melhoras nas características do material, porém no processo de eletrodeposição podem surgir microfissuras devido ao stress interno durante a formação da rede cristalina, que apesar de ser predominantemente ccc foi formada por dois metais com estruturas diferentes (Chopra 1969; Ebrahimie Ahmed 2003; Lie Ebrahimi 2003).

Uma das principais aplicações do níquel na indústria e no meio urbano é em materiais anticorrosivos. O processo corrosivo em metais, principalmente em ambientes mais agressivos, pode ser controlado com ligas de sacrifício enriquecidas com níquel, substituindo as ligas de cromo e cádmio, que são mais tóxicas (Decreto 54.487, 2009). Nas ligas de Ni usadas com a finalidade de retardar a corrosão, a porcentagem mássica desse metal fica entre 10% a 15%, essa quantidade de níquel possibilita a formação de uma fase γ mais evidente na morfologia, que conseqüentemente torna o revestimento mais regular e duro (Gavrila et al. 2000). As ligas binárias Ni-Fe e Ni-Zn são preferencialmente utilizadas com a finalidade de melhorar a resistência a corrosão de metais como o aço, que é um dos metais mais consumidos. Outras combinações, como a liga ternária Ni-Co-Fe atribui propriedades ferromagnéticas ao material, entretanto nas ligas ternárias é necessário um rigoroso controle durante a eletrodeposição, pois estas são mais suscetíveis a causar alterações no material, devido a fenômenos como codeposição anômala (Hanafi et al. 2017).

3.2.2. Ligas de Tungstênio

O tungstênio possui a característica de ser codepositado apenas com outros metais, ou seja, não é possível depositá-lo isoladamente, essa característica é conhecida como codeposição induzida (Brenner 1963). Segundo Holt e Vaaler (1948) o processo de codeposição ocorre, pois um metal, geralmente, do grupo dos ferrosos começa a sofrer redução e forma uma camada que catalisa o tungstênio permitindo sua deposição. Como consequência do processo de codeposição induzida as ligas de tungstênio não são capazes de atingir 100% de eficiência faradaica, pois durante a eletrodeposição desse metal, mesmo com correntes baixas, ocorre a evolução de hidrogênio e o aumento do teor de tungstênio na liga forma placas de óxido (CLARK e LIETZKE 1952; Donten 1999). Durante a eletrodeposição o hidrogênio pode ser adsorvido na camada do metal indutor, exigindo maior transferência de carga útil e diminuindo

a eficiência faradaica (Ibrahim et al. 2003).

Apesar das especificidades para haver a eletrodeposição do tungstênio, esse metal pode ser facilmente depositado e atribuir melhoras às características do revestimento. Estudos (Donten 1999) indicam que materiais contendo em sua composição uma certa quantidade de tungstênio tem propriedades amorfas, produzindo um material com componentes intermetálicos termodinamicamente estáveis. A estrutura amorfa nem sempre é obtida nas ligas, entretanto ao incorporar o tungstênio na camada cristalina de metais como o ferro, níquel e cobalto, há um aumento no parâmetro de rede dos metais, causado pelo aumento da principal distância interna dos átomos, durante a incorporação do tungstênio. A cristalinidade do revestimento interfere diretamente na resistência a abrasão e na proteção à corrosão. A resistência a corrosão pode ser melhorada com porcentagens por volta de 18% de tungstênio, cuja estrutura é parcialmente amorfa. Isso ocorre pois, maiores concentrações do metal induzido provocam grandes deformações da estrutura intermetálica, podendo formar estruturas parcialmente amorfas com porcentagens de 10% a 20% de tungstênio, e totalmente amorfa com porcentagens acima de 20% (Królikowski et al. 2009).

Dependendo da estrutura interna das ligas de tungstênio, o revestimento tem propriedades mecânicas e tribológicas semelhantes aos materiais contendo cromo, e o tungstênio tem a vantagem de ser atóxico e não agredir o meio ambiente. Essas características do metal também são somadas à resistência a corrosão, resistência a temperatura e ao magnetismo da liga, que propicia a utilização das ligas de tungstênio em equipamentos eletrônicos. A liga de tungstênio com cobalto depositada a um baixo valor de corrente propicia formações cristalinas e morfológicas que atribuem características magnéticas à liga. Outras utilizações possíveis para essas ligas é a eletrocatalise de hidrogênio, deposição na reentrância de microestruturas e eletrodeposição de ligas em nanotubos (Tsyntaru et al. 2012).

Os parâmetros da eletrodeposição (rotação, corrente, temperatura) dos metais interferem na formação do material, portanto não é apenas o tungstênio que modifica as propriedades do revestimento, a associação entre esse metal e os parâmetros utilizados é outro fator importante.

3.2.3. *Ligas de Cobalto*

O uso do cobalto é comum em superligas aplicadas em turbinas de gás e veículos

aeroespaciais. As superligas de cobalto, a princípio, eram usadas para suportar o stress interno advindo da temperatura. Com o desenvolvimento de novos materiais e a necessidade de substituir metais tóxicos, outras propriedades do cobalto foram exploradas, algumas delas foram a resistência do metal a oxidação e a corrosão (Coutsouradis et al. 1987). Revestimentos de Ni-W, Ni-P e Co-W se tornaram potenciais substitutos para o cromo duro, sendo que ligas ricas em cobalto se destacaram devido aos baixos coeficientes de fricção e alta resistência ao desgaste. Testes de desgaste por deslizamento na liga de Co-W, realizados por Weston *et al.* (2009), apresentaram melhores resultados em taxa de desgaste para altas cargas, com menor coeficiente de fricção, comparando ao cromo. Essas propriedades tribológicas da liga contendo cobalto estão associadas à sua estrutura hexagonal compacta e a resistência de interações adesivas com a contraface do revestimento.

Os revestimentos de cobalto podem ser obtidos aplicando métodos alternativos à eletrodeposição, entretanto isso torna mais imprevisível o processo de formação das estruturas hexagonais. Com o uso da eletrodeposição para aplicar finas camadas de cobalto, também é possível controlar as propriedades magnéticas desse revestimento, criando materiais ideais para serem aplicados em equipamentos eletrônicos. Gómeze Vallés (2002) prepararam banhos que após a eletrodeposição formaram filmes magnético macio de cobalto com baixa coercitividade, cujas aplicações são ideias para motores e geradores. Os autores provaram a relação direta entre morfologia, estrutura e propriedade magnéticas, sendo possível controlar essas resultantes através dos parâmetros utilizados no banho. Tian, Xu e Qiang (2011) também obtiveram resultados sobre as propriedades magnéticas e concluíram que a magnetização de saturação e a coercitividade são fortemente dependentes da quantidade de cobalto no filme e da temperatura de eletrodeposição.

Na eletrodeposição de cobalto e em suas ligas, é possível obter materiais nanocristalinos, com grãos menores que 100 nm, e conforme os grãos diminuem há uma tendência ao aumento da dureza. Karimpoor *et al.* (2003) puderam observar revestimentos policristalinos (4,8 μm) e nanocristalinos (12 nm), nos revestimentos nanocristalinos o stress por deformação era dificultado, pois era necessária mais energia para promover o deslizamento dos grãos. Todos os ensaios de tração e elasticidade se mostraram melhor nos revestimentos nanocristalinos, sugerindo a melhora das propriedades de deformação plástica no material. O cobalto é preferencialmente depositado com correntes mais baixas e em algumas situações sua codeposição é anômala. A codeposição anômala ocorre quando o cobalto é preferencialmente

depositado, a partir de eletrólitos cujo metal mais nobre estava presente em maior quantidade, ou seja, as concentrações de metais obtidas no depósito têm proporções não lineares, e inversas às concentrações dos metais adicionados no banho (Tian et al. 2011).

3.3. Parâmetros Operacionais na Eletrodeposição De Ligas

O controle da estrutura cristalina, da morfologia e da composição dos revestimentos metálicos é importante para manter a qualidade na produção das ligas. Dentre os diversos estudos, alguns afirmam que composição do banho, temperatura e densidade de corrente influenciam indiretamente na estrutura da liga (Younes et al. 2001). Outros estudos apontam que a mudança de parâmetros, como a densidade de corrente, provocam alterações diretas na nucleação dos grãos (Ghaferi et al. 2015). Por isso, parâmetros operacionais de eletrodeposição ainda são largamente estudados, para melhor compreensão das alterações ocasionadas no material, seja devido a variação de um parâmetro isolado ou pela associação deles.

3.3.1. Temperatura

Segundo Natter e Hempelmann (1996) a temperatura interfere na difusão e migração dos íons metálicos. O aumento da temperatura acelera a disponibilidade de íons sobre o cátodo, já que o movimento dos íons na interface do cátodo é em função da temperatura. Assim, há um aumento da energia cinética das partículas, que reduz o sobrepotencial catódico e o campo elétrico. Em experimentos realizados com o níquel, o aumento da temperatura propiciou o aumento da porcentagem de níquel no revestimento, porém interferiu também com a diminuição da eficiência catódica. Além da composição do revestimento, a temperatura pode alterar a estrutura cristalina do filme. Durante a eletrodeposição o aumento da temperatura do eletrólito deixa o revestimento mais cristalino e aumenta o crescimento dos grãos. A estrutura tende a ser mais cristalina, pois a temperatura promove a incorporação de mais átomos de um metal na camada do metal hospedeiro, distorcendo os picos de difração, comumente observados no DRX (Tian et al. 2011). A incorporação de átomos na rede cristalina também pode ser alterada devido ao seu potencial de redução, segundo a Equação 1 de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q \quad (1)$$

em que E_0 é o potencial padrão de eletrodo; F é a constante de Faraday, 96487 C/mol; n é o número de elétrons trocados na reação; R é a constante dos gases ideais, 8,3143 J/mol.K, T a

temperatura, Kelvin; e Q é a concentração superficial do íon metálico que participa da reação.

Vernickaite, Tsyntaru, Cesiulis (2016) afirmaram que altas temperaturas influenciam positivamente a eficiência catódica do processo de deposição da fase metálica, apesar de não ser o parâmetro mais significativo para alterar a eficiência catódica. Alguns metais são favorecidos com a intensa mobilidade dos íons, em codeposições como do tungstênio, o aumento da temperatura favorece a concentração de espécies redutíveis na camada de difusão, que associado a diminuição da viscosidade do eletrólito, acelera a formação do filme e torna a codeposição dos átomos mais fácil e sólida (Brenner 1963; Ibrahim et al. 2003). Por outro lado, há metais que são prejudicados com o aumento da temperatura, como é o caso do cobalto. Nos experimentos conduzidos por Santos *et al.* (2007) ocorreu a diminuição da adsorção das espécies complexadas de cobalto, sobre a superfície catódica em temperaturas acima de 48 °C.

Trabalhar sem o aquecimento do eletrólito, ou com pouco aquecimento pode ajudar a obter alguns resultados esperados, pois permite maior controle da evolução de hidrogênio (liberação de bolhas de H_2). Temperaturas altas aumentam a evolução de hidrogênio, podendo superar a velocidade de deposição e diminuir a eficiência faradaica nas eletrodeposições em que o cobalto está presente em grande quantidade (Jeffrey et al. 2000). Também pode ocorrer a inibição de algumas moléculas devido ao aumento da temperatura e da energia de superfície dos cristalinos. Durante a eletrodeposição em altas temperaturas os grãos se tornam mais grosseiros, pois diminui-se a formação de novos núcleos e acelera o desenvolvimento do núcleo de grãos já existentes (Natter e Hempelmann 1996)

3.3.2. Rotação

A rotação é um parâmetro importante, pois ela garante a homogeneização do eletrólito e da densidade de corrente, na superfície do cátodo. A etapa de transferência das partículas, do metal disperso no eletrólito para a superfície do cátodo, difere de acordo com as variáveis utilizadas na eletrodeposição. Dentre as variáveis podem ser citados os efeitos da rotação sob uma perspectiva da cinética, da hidrodinâmica e do controle do transporte de massa, durante a eletrodeposição. Alguns estudos apontam o aumento de partículas de metal no depósito devido ao aumento da agitação, entretanto a agitação excessiva também pode prejudicar a deposição das partículas, possivelmente, devido as forças hidrodinâmicas no

eletrólito que desprendem micro partículas já depositadas (Low et al. 2006). Podlaha e Landolt (1996) adequaram um modelo matemático para descrever a codeposição induzida do Ni-Mo, e segundo os autores a densidade de corrente parcial de ambos os metais varia proporcionalmente com a rotação, entretanto a variação da rotação não altera a composição final da liga. Andricacos *et al.* (1989) investigaram o efeito da agitação na composição e eficiência catódica da liga de Ni-Fe utilizando um eletrodo rotatório. No estudo, a intensa agitação propiciou o aumento da porcentagem de ferro na liga, quando combinada com densidades de corrente de máxima eficiência. Apesar de ocorrer um aumento na porcentagem de ferro devido a influência do transporte de massa, também houve aumento da evolução de hidrogênio em torno do cátodo, o que prejudicou a eficiência da corrente. Por outro lado, a vigorosa agitação de um eletrólito que possui em sua composição um surfactante, facilita a liberação de bolha e pode controlar os pites de hidrogênio (Eliaz et al. 2005)

A agitação intensa do fluído gera um fluxo turbulento com um número de Reynolds (Re) alto, que pode interferir nas medidas de diferença de potencial em um sistema de eletrodeposição galvanostático. Entretanto para rotações menores ou igual a 11 rpm, o número de Re é abaixo de 50 e a transferência de massa ocorre, principalmente, através da convecção natural (Belevskii et al. 2010). A rotação utilizada durante a eletrodeposição tem participação na taxa de deposição e pode ser calculada considerando, os um coeficiente de difusividade (D_{AB}), o número de Reynolds (Re), que descreve o fluxo do fluído, e o número de Schmidt (Sc), que descreve as propriedades de transporte do eletrólito.

Uma das complexidades de analisar a transferência de massa iônica na eletrodeposição de ligas, acontece devido a formação de complexos intermediários, reduzidos em estágios paralelos e simultâneos durante a adsorção, que aumentam a resistência à transferência de massa (Belevskii et al. 2010). Além disso, não é possível estudar esse parâmetro isoladamente, pois este sempre estará ao menos relacionado à densidade de corrente. Portanto o estudo da transferência de massa é necessário, pois assim como os efeitos da variação de rotação podem alterar a taxa de deposição, também pode haver alterações nas características da liga.

3.3.3. Densidade de Corrente

A aplicação da densidade de corrente na eletrodeposição pode ser realizada

potenciostaticamente, em que o potencial é mantido constante no sistema, ou galvanostaticamente, em que se aplica corrente no sistema. A forma galvanostática é a mais utilizada para deposição de ligas, nesse caso a corrente pode ser aplicada usando técnicas de corrente direta, corrente pulsada ou corrente pulsada reversa, sendo a primeira técnica a mais empregada industrialmente. A escolha da técnica e a maneira como ela é aplicada, poderá afetar a massa final depositada e o tamanho dos grãos, logo a densidade de corrente é uma importante ferramenta para controlar a cristalinidade do material. Dependendo da intensidade da corrente e da técnica usada para aplicá-la é possível diminuir, ou aumentar, gradativamente o tamanho dos grãos depositados. Em um estudo de Li *et al.* (2008), com banho de Ni-Co depositado sob corrente pulsada, o aumento da densidade de corrente reduziu o tamanho dos grãos, possivelmente devido ao maior sobrepotencial que conduziu à elevação da taxa de nucleação. Experimentos conduzidos com correntes direta em banhos concentrados de níquel, resultaram no aumento dos grãos proporcionalmente ao aumento da densidade de corrente. Ebrahimi e Ahmed (2003) observaram o aumento dos grãos de Ni e da força de elasticidade do revestimento, os autores atribuíram esses efeitos à presença de átomos de hidrogênio depositados na estrutura durante a evolução de hidrogênio.

Ao contrário do que foi observado Ebrahimi e Ahmed (2003), Rashidi e Amadeh (Rashidi e Amadeh 2008) observaram a diminuição dos grãos durante a eletrodeposição de Ni em uma larga faixa de densidades de corrente (10 – 300 mA/cm²). Isso possibilitou aos autores constatar a irrelevância do aumento dos grãos em correntes muito altas, acima de 75 mA/cm². Os diferentes resultados observados para o aumento, ou diminuição, dos grãos e sua relação com a densidade de corrente, pode ocorrer em consequência das adições utilizadas no banho (WASEKAR *et al.*, 2016). O papel da corrente na deposição dos átomos de metal, possivelmente, sofre expressivas interferências provocadas por variáveis como a concentrações dos metais presentes no banho, o pH e a temperatura. É necessário considerar o conjunto de parâmetros que irão promover a catálise desse metal. Para a deposição de tungstênio, por exemplo, a eletrodeposição precisa tanto ser sob correntes mais altas, como o pH da solução estar próximo a 8 para formação dos complexos de tungstato.

Assim como nos outros parâmetros, a evolução de hidrogênio afeta diretamente a deposição dos metais, principalmente, com a utilização correntes altas. A incorporação de hidrogênio no depósito provoca alterações na energia de superfície, nos mecanismos de crescimento e na distribuição da corrente aplicada (Ebrahimi e Ahmed 2003; Rashidi e Amadeh

2008; Wasekar et al. 2016). A reprodutibilidade de uma liga é garantida quando a eletrodeposição ocorre sempre sob as mesmas condições, pois a interação entre os parâmetros ainda não é totalmente conhecida. Há diversas informações sobre as propriedades da densidade de corrente, e ainda podem ser adquiridas mais informações que contribuirão para o entendimento e controle das características finais das ligas.

3.4. Caracterização das Ligas

3.4.1. Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X permite o estudo de um sólido em seu nível atômico. A técnica consiste na incidência de um feixe de raios-x sobre uma superfície, e a interação da radiação com a matéria gera uma resposta de interferência construtiva ou destrutiva das ondas. Se a interferência for construtiva a Lei de Bragg (Equação 2) é satisfeita e os picos cristalinos podem ser identificados.

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

em que, λ é o comprimento de onda dos raios X, d a distância interplanar e θ o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente.

Nas redes cristalinas com um padrão de arranjo bem estabelecido, a intensidade de difração é máxima para comprimentos de onda de sinal monocromático λ , resultando em ângulos de incidência específicos para cada material (Sibila 1988). De acordo com o arranjo e posição dos átomos, e as intensidades das linhas, forma-se um espectro característico para cada material cristalino. Os feixes difratados por uma amostra cristalina são igualmente espaçados, pois os átomos são igualmente arranjados com o mesmo padrão nos três planos cristalinos, podendo defini-los com os índices de Miller (k, k, l ou h, k, i, l para estruturas hexagonais). Por outro lado, uma amostra amorfa não tem um padrão constante de átomos, mas possui certa homogeneidade ou uniformidade em um conjunto de átomos, invariante sob rotação, translação ou reflexão (Kelly e Knowles 2012).

Em uma rede cristalina há várias células unitárias, ou seja, vários grupos de átomos que se repetem e podem estar arranjadas na forma cúbica, tetragonal, ortorrômbica, trigonal,

hexagonal, monoclínica ou triclínica, essas formas compõem outras 14 redes cristalinas, conhecida como redes de Bravais. Cada substância cristalina tem um padrão de difração e a mistura de duas ou mais dessas substâncias cria outro padrão pela sobreposição dos planos cristalinos. Além da sobreposição pode haver alteração das distâncias interplanares, provocada pelas diferentes espécies químicas formadas na mistura, e/ou transição de uma estrutura cristalina para uma estrutura amorfa após tratamento térmico (Parente et al. 2001).

A estrutura cristalina é importante para a caracterização de um revestimento, pois afeta o comportamento magnético e a estabilidade termal do mesmo. Nos materiais policristalinos, o tamanho dos cristalitos é diretamente proporcional a mobilidade superficial, a temperatura e a rugosidade da superfície, o que torna mais difícil obter planos cristalográficos preferenciais, já que a condensação das moléculas é mais aleatória. Em geral, ligas com grãos ultrafinos tem menor coercitividade magnética e estabilidade termal (McCrea et al. 2003; Sohi e Jalali 2003).

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a energia dispersiva de raio x (EDS) é uma das técnicas mais aplicadas para análises microscópicas. Além de ser uma técnica indicada para análise de superfícies, é de fácil utilização em materiais metálicos e semicondutores, dado que mesmo com tensões de aceleração de acima de 50 kV esses materiais resistem ao feixe de elétrons (Dedavid et al. 2007).

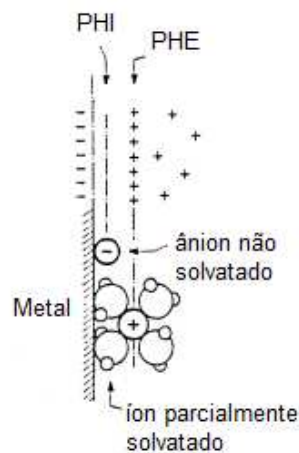
A partir de observações das imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV), é possível verificar a morfologia das ligas depositadas, bem como a presença de trincas e/ou bolhas no depósito. Essa análise também pode ser aplicada às ligas após os ensaios de corrosão, com o objetivo de identificar à qual tipo de corrosão as ligas estão suscetíveis e mapear se há corrosão seletiva em algum ponto do depósito.

A energia dispersiva de raios X (EDS) é um método semi-quantitativo usado na determinação dos compostos do material. Essa análise permite examinar partículas e colóides com grande precisão, entretanto elementos de baixo número atômico (hidrogênio, carbono, oxigênio e outros abaixo de 10) não podem ser identificados com boa precisão, pois esses elementos estão na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes (Dedavid et al. 2007).

3.5. Medidas de Corrosão

Os problemas causados pela corrosão já são bem conhecidos e requerem atenção para ter seus efeitos minimizados. As reações de corrosão ocorrem espontaneamente e se não houver barreiras de proteção essas reações podem ser aceleradas em ambientes mais agressivos. Um sistema de corrosão é impulsionado por duas reações paralelas espontâneas na interface o metal- eletrólito. Em uma reação as espécies químicas do ambiente aquoso removem elétrons do metal; na outra reação os átomos da superfície de metal tentam repor a deficiência de elétrons. A troca de elétrons entre as duas reações constitui uma corrente elétrica na superfície do metal, que gera um valor de potencial elétrico quando a demanda por elétrons nas duas reações é balanceada (Talbot e Talbot 2018). O estado de equilíbrio é uma condição em que na dupla camada elétrica não há carregamento do metal e, deixando o metal com uma carga nula. A dupla camada elétrica é constituída pelo Plano Interno e Helmholtz (PIH), com íons não solvatados ou parcialmente solvatados, e o Plano Externo Helmholtz (PEH), com saturado com íons metálicos (Wolyneec 2003). A Figura 1 representa a dupla camada descrita anteriormente:

Figura 1 - Representação esquemática da dupla camada elétrica segundo o modelo de Gouy-Chapman (Adaptado, West 1965).



A carga nula é muito importante para os estudos de corrosão, que estão associados aos fenômenos de adsorção de diversas espécies no PHI (Wolyneec 2003). As reações de corrosão são iniciadas quando há um desequilíbrio do potencial de corrosão, no estudo da corrosão são aplicados corrente ou potencial em um sistema para avaliar o processo de corrosão.

Os testes de corrosão realizados em laboratório fornecem medidas importantes para simular o processo de corrosão em ambientes naturais e aperfeiçoar materiais que serão utilizados em ambientes mais agressivos. A corrosão pode ser medida com métodos não eletroquímicos (cupom de corrosão, resistência elétrica, provadores de hidrogênio) ou por medidas eletroquímicas (resistência à polarização, amperimetria de resistência nula, impedância eletroquímica), no segundo método o tempo de ensaio é mais curto e é necessário causar uma perturbação no sistema de sobrepotencial do revestimento. A extrapolação da reta de Tafel e a resistência à polarização são as técnicas eletroquímicas de corrente direta mais utilizadas.

3.5.1. Método de Tafel

No método da extrapolação linear de Tafel, as reações de corrosão provocadas pela transferência de carga são traçadas em um gráfico, em que são extrapoladas as linhas anódica e catódica. Esse método é baseado na teoria dos processos corrosivos de Wagner-Traud. Para um sistema muito semelhante ao de Wagner-Traud foi escrita a Equação de Butler-Volmer, que representa a equação fundamental da cinética eletroquímica, e é apresentada na Equação 3 (Wolyneec, 2003).

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{2,303}{b_a} (E_{ap} - E_{eq}) \right] - \exp \left[\frac{2,303}{b_b} (E_{ap} - E_{eq}) \right] \right\} \quad (3)$$

A Equação 3 é a forma simplificada da equação geral da cinética do eletrodo, em função da corrente de troca (i_c), do sobrepotencial de ativação, definido pela diferença do potencial aplicado (E_{ap}) e do potencial de equilíbrio (E_{eq}), e dos betas anódico e catódico (b_a e b_b). Essa equação demonstra a dependência da diferença dos potenciais, equilíbrio e o aparente, com a densidade de corrente através da interface metal-solução.

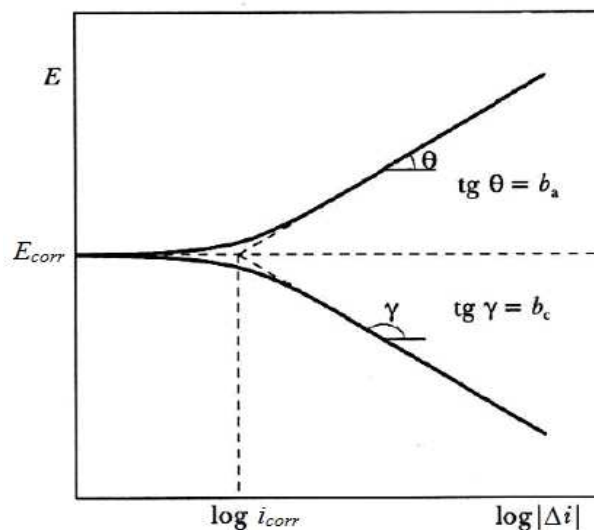
A principal diferença entre as Equações Wagner-Traud e de Butler-Volmer é que na Equação Butler-Volmer o sistema é constituído por uma única reação de oxirredução reversível, ao contrário da primeira que contempla sistemas com duas reações de oxirredução, que é o caso dos sistemas de corrosão. A Equação 4 representa a equação simplificada de Wagner-Traud, sua simplificação ocorre quando se tem valores em módulo de $\Delta E \geq 30$ mV, tornando uma das exponenciais desprezível com relação à outra.

$$\Delta i = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2,303}{b_a} (E_{ap} - E_{corr}) \right] - \exp \left[\frac{2,303}{b_b} (E_{ap} - E_{corr}) \right] \right\} \quad (4)$$

Na Equação 4 de Wagner-Traud é possível deixar o valor da corrente (Δi) em função: da diferença entre um potencial aplicado (E_{ap}) e um potencial de corrosão (E_{corr}), da taxa de corrosão (i_{corr}) e dos betas anódico e catódico (b_a e b_b).

Os valores de potencial da Equação de Wagner-Traud podem ser obtidos experimentalmente e representados em um gráfico, como o da Figura 2 de E vs. $\log |\Delta i|$, expressos em função da diferença entre corrente anódica e a corrente catódica ($\Delta i = i_a - |i_c|$).

Figura 2 - Gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$ (Wolyneć 2003).



No gráfico E vs. $\log |\Delta i|$ resultante da polarização podem ser traçadas retas tangentes às curvas de Tafel. A extrapolação dessas duas retas fornece importantes resultados, como o potencial de corrosão (E_{corr}) o valor da taxa de corrosão, ou densidade de corrosão. A partir das leis de Tafel foi criado o método da extrapolação da reta de Tafel, que define ao menos uma reta e foi baseado na resposta da densidade de corrente após uma variação do sobrepotencial. Apesar desse método ser utilizado com sucesso para obter a taxa de corrosão o seu uso é limitado, pois dificilmente são obtidos trechos com muita linearidade nas curvas de polarização (Wolyneć 2003).

3.5.2. Método da Polarização Linear

A técnica de polarização se baseia no princípio que para um potencial de corrosão suficientemente pequeno (entre 10 – 20 mV) o sobrepotencial varia linearmente com a corrente aplicada. Assim, é formada uma correlação entre a resistência à polarização do material com sua taxa de corrosão generalizada, em que essa resistência à polarização é medida próximo ao potencial de corrosão (E_{corr}). No gráfico da polarização linear o declive da curva está relacionado a Equação 5 de Stern & Geary, que é obtida derivando-se a Equação 4 de Wagner-Traud em relação à ΔE (Wolyneec 2003).

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i_{corr} \left[\frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_b} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_b}\right) \right] \quad (5)$$

No potencial de corrosão (E_{corr}), ou seja, $\Delta E = 0$, pode-se rearranjar a Equação 5 e formar a Equação 6.

$$i_{corr} = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (6)$$

com, $R_p = \left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E} \right)_{\Delta i=0}$

Assim, no método da resistência a polarização linear, uma pequena variação constante em torno do potencial ΔE (t) é aplicada na superfície condutora e mede as correntes resultantes do potencial de corrosão ($\Delta E = E_{ap} - E_{corr}$). O gráfico formado nesse método apresenta o declive da curva de potencial vs. densidade de corrente em $i = 0$, e define a resistência à polarização (R_p) de um eletrodo. Por sua vez, a densidade corrente de corrosão, I_{corr} , está relacionada com a resistência a polarização, R_p , que pode ser calculada com o coeficiente de Stern-Geary, B , da Equação 7 (Dean et al. 2007):

$$I_{corr} = \frac{10^6 \cdot B}{R_p} \quad (7)$$

A dimensão de R_p é ohm.cm^2 ; I_{corr} é $\mu\text{A/cm}^2$, e B é V/década logarítmica. O coeficiente de Stern-Geary está relacionado com as inclinações anódicas e catódicas da reta de

Tafel.

As medidas de resistência à polarização têm aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão e são um método acurado e rápido para medir a taxa de corrosão generalizada que por usar baixas polarização não causa distúrbios no sistema (Ailor e King 1973; Dean et al. 2007).

3.5.3. Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica pode avaliar os sistemas de corrosão, pois uma corrente iônica é constituída através do transporte de íons no eletrólito entre as reações anódica e catódica. Ilustrando como um processo de corrosão é um circuito elétrico completo com os componentes: reação anódica; reação catódica; transferência de elétrons entre as reações anódica e catódica; e uma corrente de íons no eletrólito. Nesse sistema de corrosão deve-se lembrar que entre a superfície do eletrodo e do eletrólito está a dupla camada elétrica que, geralmente, é balanceada por um acúmulo de íons com troca de carga sobre a superfície e a solução adjacente, tornando o sistema eletricamente neutro. Entretanto, a aplicação de uma corrente alternada impressa ou um potencial de corrente alternada pode fornecer informações sobre a superfície do eletrodo, pois em dadas frequências o eletrodo age como um elemento resistivo ou capacitivo. Nos ensaios de impedância são feitas medidas da aplicação de uma corrente alternada no sistema, que está relacionada ao comportamento corrosivo da superfície analisada (Ailor e King 1973). A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica de estado estacionário, normalmente, usada para investigar a cinética e fenômenos de superfície do processo.

A principal diferença entre a impedância eletroquímica e as outras técnicas é a aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequências ao invés da aplicação de um potencial em corrente contínua. Na espectroscopia de impedância eletroquímica as respostas da frequência aplicada no sistema possibilita elaborar um modelo que representa, aproximadamente, as reações de corrosão (Ticianelli, Edson A.; Gonzalez 1998). O sistema começa a funcionar quando se aplica na interface eletrodo/solução um sinal alternado de potencial (ou corrente alternada), de pequena amplitude, originando como resposta um sinal alternado de corrente (ou potencial). A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância.

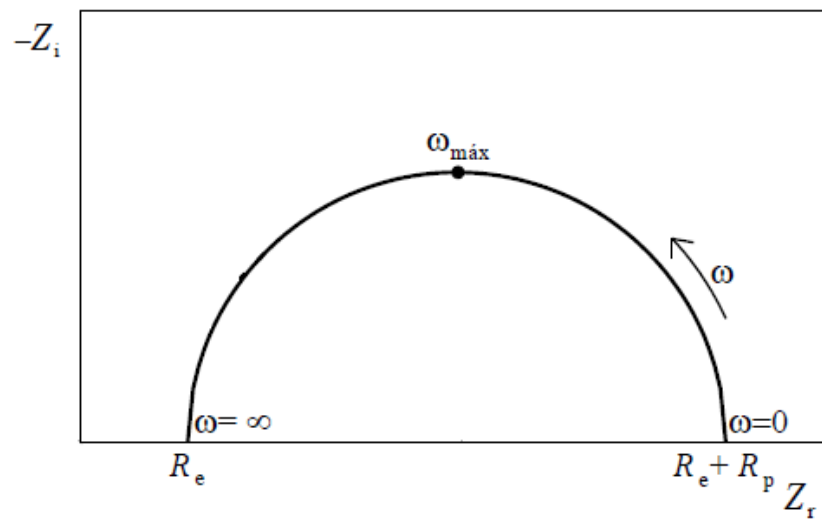
A eletrodeposição cria um revestimento que serve como barreira entre o eletrólito e o metal, a interface entre o metal e o revestimento é análoga a um capacitor, sendo representada por “C” e apresenta uma resistência elétrica elevada, R. Com uma frequência $\omega = 2\pi f$, f em Hz, a corrente alternada \tilde{I} circulará, seguindo a relação: $\tilde{E} = Z \tilde{I}$, em que Z é a impedância eletroquímica e \tilde{E} o sinal de potencial alternado.

A impedância de um capacitor é dada por $Z_c = (j\omega C)^{-1}$, em que j é um número complexo, e a impedância de um resistor é $Z_R = R$. Assim, para uma frequência ω qualquer temos a Equação 8.

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega CR} \quad (8)$$

O diagrama de Nyquist é uma extensão do plano complexo e é a forma gráfica mais comumente utilizada para representar a variação da impedância com a frequência, na qual a frequência é uma variável. No gráfico de Nyquist cada ponto do conjunto de dados representa a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma faixa de frequências pré-definidas. O plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, é formado pelo inverso multiplicativo dos números complexos da Equação 8. No gráfico de Nyquist, Figura 3, tem-se nas abscissas a parte real, em que estão os termos resistivos- resistência do eletrólito (R_e) e resistência a polarização (R_p)- e nas ordenadas a parte imaginária, em que estão os termos capacitivos ou indutivos (C_{dc}) (Altube et al. 2003). A partir do gráfico de Nyquist é possível fazer uma analogia entre um sistema eletroquímico e um circuito elétrico, em que cada componente do circuito é associado a uma reação eletroquímica. Assim, através da espectroscopia de impedância eletroquímica é possível decompor os processos eletroquímicos.

Figura 3 - Semicírculo de impedância eletroquímica. Adaptado (Wolyneec 2003).



Empiricamente nem sempre é possível a obtenção de um semicírculo, entretanto o gráfico sempre será caracterizado por representar os pontos obtidos em baixas frequências à direita do gráfico, e os pontos obtidos em alta frequência a esquerda.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Eletrodeposição

Foram preparados banhos sintéticos, a partir de reagentes de laboratório e banhos com efluente da galvanoplastia para formação das ligas de Ni-Co-W. Nos banhos sintéticos, solubilizou-se 0,3 mol/L de sulfato de níquel (NiSO_4), 0,01 mol/L de sulfato de cobalto (CoSO_4) e 0,03 mol/L de tungstato de sódio (Na_2WO_4), em água deionizada junto com outros reagentes para complexação e estabilização do banho. Os reagentes de complexação e estabilização são 0,3 mol/L citrato de amônio ($[\text{NH}_4]_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$), 0,08 mol/L de sulfato de amônio ($[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$), 0,025 mol/L de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e uma pequena quantidade de dodecilsulfato, para prevenir a formação de bolhas de hidrogênio.

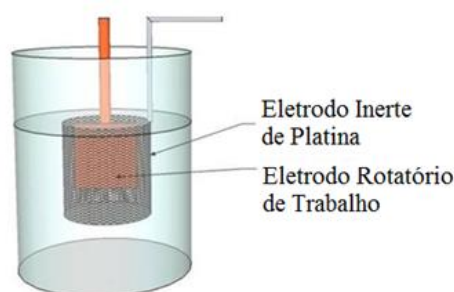
Além dos banhos preparados a partir de reagentes puros, também foram preparados banhos a partir de um efluente real, gerado pelas empresas de folheados da cidade de Limeira – SP, proveniente dos banhos de níquel desativados. Esse banho de níquel desativado era utilizado como camada de nivelamento e para proteção o substrato de latão antes de receber outras camadas de diferentes metais. O banho desativado era composto por níquel na concentração de 1,23 mol/L (190,3 g/L) com pH 2,72. A reutilização desse efluente foi feita diluindo o banho parcialmente para preparação de um novo banho eletrolítico. Ao efluente diluído, adicionou-se o tungstato de sódio, o sulfato de cobalto e o citrato de amônio, nas mesmas concentrações utilizadas nos banhos sintéticos. Foi necessário adicionar o citrato de amônio no banho com o efluente, pois apenas o agente complexante garantia a estabilidade do banho após o ajuste do pH. Todas as soluções foram preparadas em um volume de 50 ml (0,42 cm de diâmetro por 0,56 cm de altura), a Figura 4 mostra o desenho esquemático da célula eletrolítica. As massas de metal foram escolhidas partindo dos valores encontrados na literatura (Santana et al. 2007; Grabchikov et al. 2009; Farzaneh et al. 2011; Baldessin et al. 2018) e com base em otimizações – apresentadas no Anexo A.1. O pH do banho foi definido nos ensaios preliminares e a partir dos diagramas de especiação metálica, gerados pelo *software* Hyda-Medusa, e seu ajuste foi feito adicionando hidróxido de amônia.

Todas as ligas deste trabalho foram depositadas sobre uma placa plana de cobre com 2 cm de lado de um quadrado, o que resulta em aproximadamente 8 cm² de área, considerando os dois lados da placa. Esse substrato de cobre foi acoplado ao eletrodo rotatório por meio de uma haste de cobre, obtida juntamente com a forma quadrada da placa. A superfície

de cobre a ser revestidas foi submetida a um processo de limpeza. Assim, em cada substrato, foi realizado primeiro um tratamento mecânico com lixas 400 e 1200 e posteriormente um tratamento químico com hidróxido de sódio (NaOH) 10%, para desengraxe, seguido de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1%, para ativação da superfície.

Nos ensaios de eletrodeposição do banho sintético foi utilizado um eletrodo rotatório, modelo 616A/ Princeton Applied Research e um potenciostato/galvanostato, modelo VersaStat3 da marca Princeton Applied Research, programado no modo galvanostático. Na eletrodeposição com o banho do efluente foi utilizado o mesmo eletrodo rotatório e um retificador de corrente contínua, modelo RP0002 da marca Rasatronic. O potenciostato operou aplicando corrente contínua (DC), durante a eletrodeposição, de forma análoga ao retificador. A temperatura do eletrólito foi controlada com um banho termostático, e o controle do pH foi feito com um medidor de pH. O sistema de eletrodeposição era composto por uma célula de dois eletrodos, em que eletrodo de platina utilizado foi uma malha cilíndrica oca. O sistema da célula eletrolítica é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática da célula eletrolítica em que foram feitos os experimentos (Porto 2016).



As eletrólises do banho sintético tiveram a duração de 70 minutos, e nos ensaios do banho com o efluente foi de 50 minutos. Para os ensaios do banho com o efluente dividiu-se os 50 minutos em duas partes, nos primeiros 20 minutos era aplicada uma corrente maior e nos 30 minutos restantes utilizou-se uma corrente igual para todos os experimentos desse planejamento. A técnica utilizada na eletrodeposição com o efluente aplica corrente direta e segue os princípios da cronopotenciometria. Essa técnica é comumente utilizada para observar sistemas eletroquímicos excitados com uma corrente anódica e outra catódica, em dois tempos distintos, que geram curvas indicando as reações de oxidação e de redução (Bard e Faulkner

2001). A aplicação sucessiva de uma corrente maior intercalada por uma corrente menor é muito empregada em trabalhos com o propósito de criar múltiplas camadas (Péter et al. 2007; Elias e Chitharanjan Hegde 2015), porém ainda foi pouco explorado a aplicação dessa técnica em apenas duas fases com o mesmo eletrólito. Neste trabalho a técnica de eletrodeposição em duas fases foi utilizada com o intuito de ter um rápido aumento da massa nos primeiros 20 minutos com correntes maiores e posteriormente formar uma camada com melhor rearranjo dos átomos e sem trincas com uma corrente menor. Essa técnica também possibilita que os depósitos sejam mais espessos e com maior eficiência catódica, espera-se que o espessamento da camada depositada aumente a barreira de proteção entre a peça e o meio corrosivo.

Destaca-se que o retificador foi utilizado na eletrodeposição dos banhos contendo efluente com o intuito de adaptar a técnica de cronopotenciometria para uma possível utilização na indústria, pois na galvanoplastia são empregados retificadores com o mesmo princípio de funcionamento do retificador empregado nesse estudo.

4.2. Planejamento Experimental

A análise estatística foi utilizada para validar a influência das variáveis e suas interações na eficiência de deposição. O planejamento estatístico é considerada uma técnica de otimização eficaz e também é um método confiável muito utilizada em análises experimentais (Bahadormanesh et al. 2017; Porto et al. 2017; Baldessin et al. 2018). Tendo como finalidade avaliar a influência da rotação catódica (R), da temperatura do banho (T) e da densidade de corrente elétrica (I) sobre a eficiência de deposição (ϵ), e suas possíveis interações, no banho sintético, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 . Foram preparados a partir dos reagentes de laboratório 11 experimentos, incluindo 3 pontos centrais (nível 0). Após a execução desse planejamento observou-se que a rotação não era uma variável significativa. Portanto, um planejamento 2^2 , com 3 experimentos no ponto central, foi realizado para avaliar a influência da temperatura do banho (T) e da densidade de corrente elétrica (I) a partir de banhos com níquel de efluentes da galvanoplastia. Cada planejamento foi executado em ordem aleatória para evitar o erro sistemático. Os pontos centrais foram repetidos em triplicata, para avaliar a reprodutibilidade dos experimentos. A Tabela 1 apresenta as variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial 2^3 com banho sintético, suas codificações (-1, 0, +1) e os valores reais para cada variável do sistema de eletrodeposição.

Tabela 1 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^3 para eletrodeposição do banho sintético.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
R (rpm)	10	13	16
T(°C)	60	70	80
I (mA/cm ²)	10	30	50

Na eletrodeposição para recuperação de Ni do efluente, a rotação permaneceu em 10 rpm e o procedimento de aplicação da corrente foi segmentada em duas etapas. Esse procedimento teve como objetivo maximizar a eficiência de corrente aplicada e criar revestimentos mais espessos que pudessem melhorar a resistência do substrato. Ao contrário de outros trabalhos (Bahadormanesh et al. 2017), neste estudo não será produzidas camadas com composições diferentes. A faixa de densidades de corrente e de temperatura também foi otimizada e ampliada para maior embasamento dos resultados analisados. A Tabela 2 apresenta as variáveis de entrada no planejamento fatorial 2^2 , suas codificações e os valores reais de cada variável.

Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 para eletrodeposição do banho composto com o efluente.

Variáveis	Níveis					
	20 min			30 min		
	-1	0	+1	-1	0	+1
T(°C)	60	80	100	60	80	100
I (mA/cm ²)	15	35	55	10	10	10

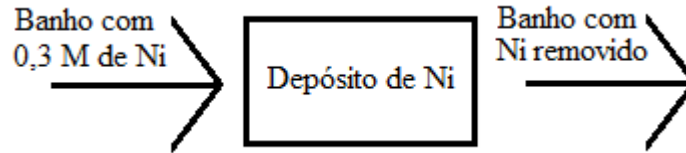
Na Tabela 2 é mostrado os parâmetros para os 20 minutos iniciais e para os 30 minutos finais da eletrodeposição, sendo durante os 50 minutos a temperatura é fixa. No nível -1 a corrente é reduzida em 1,5 vezes, no nível 0 (ponto central) a corrente reduz 3,5 vezes e no nível +1 a redução é de 5,5 vezes.

4.3. Recuperação do Níquel

No sistema de banho eletrolítico de volume finito, a avaliação da recuperação dos íons de Níquel será realizada através do balanço de massa para cada experimento. A Figura

5 representa como ocorreu a recuperação de Ni no processo:

Figura 5 - Esquema do fluxo de massa estudado para identificar a remoção de Ni no efluente.



Foi estabelecido como Ni recuperado a diferença entre a massa final depositada no substrato e a massa inicial de Ni adicionada no banho. Para considerar apenas o depósito de níquel, a massa final obtida foi multiplicada pela porcentagem de Ni determinada no EDS. Assim, pelo balanço de massa a porcentagem de remoção de níquel (%Rem) será calculada pela Equação 9:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{M_{total} \cdot \%Ni}{M_{Ni}^0} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

em que, M_{Ni}^0 é a massa inicial de Níquel em solução, em g, M_{total} é a total depositada, em g, e $\%Ni$ é a porcentagem de níquel obtida no EDS.

4.4. Eficiência de Deposição

Para as ligas de Ni-Co-W, a eficiência da deposição ε , dada em termos percentuais (%), será obtida pela Equação 10:

$$\varepsilon = \frac{m.F}{i.t} \sum \left(\frac{n_j - w_j}{M_j} \right) * 100 \quad (10)$$

sendo m a massa do revestimento em gramas (g), t o tempo de deposição em segundos (s), i a corrente total usada em *Ampere* (A), w_j a fração mássica de metal j na liga dada por EDX, n_j o número de elétrons transferido por cada átomo de metal j , M_j a massa atômica do metal j em g/mol e F a constante de *Faraday*, 96485,34 C/mol.

No cálculo da eficiência das eletrodeposições em que foram usadas duas correntes

diferentes utilizou-se uma média ponderada para compor a eficiência final. Primeiramente calculou-se a eficiência para os 20 minutos iniciais de eletrodeposição, depois foi feito um novo cálculo de eficiência referente apenas à massa depositada nos 30 minutos finais. Considerando que o tempo total de eletrodeposição foi de 50 minutos, então a eficiência dos primeiros 20 minutos representa 40% da eficiência total e os 30 minutos finais representam os 60% restantes.

4.5. Ensaio de Caracterização

As micrografias serão obtidas no MEV, da marca LEO Electron Microscopy/Oxford, modelo Leo 440i. Será executado o mapeamento dos metais depositados pelo espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), modelo 6070, acoplado ao MEV. No MEV/EDX será utilizado tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 600 pA. Nas imagens do MEV pode-se identificar na superfície revestida a rugosidades, o formato dos grãos, as trincas e a homogeneidade da superfície, entretanto o tamanho de grão não pode ser determinado (Wang et al. 2006). Por isso, através dos difratogramas gerados na difração de raios X (DRX), será realizado um cálculo mais preciso do tamanho do cristalito com a Equação 11 de Scherrer.

$$t_c = \frac{0,9 * 180 * \lambda}{3,14 * \beta * \cos \theta_c} [nm] \quad (11)$$

sendo, k , o fator de figura do grão (0,9), λ o comprimento de onda da radiação X (1,54056 Å), β a largura total na metade da altura do pico (em graus), θ_c é a posição do centro do pico.

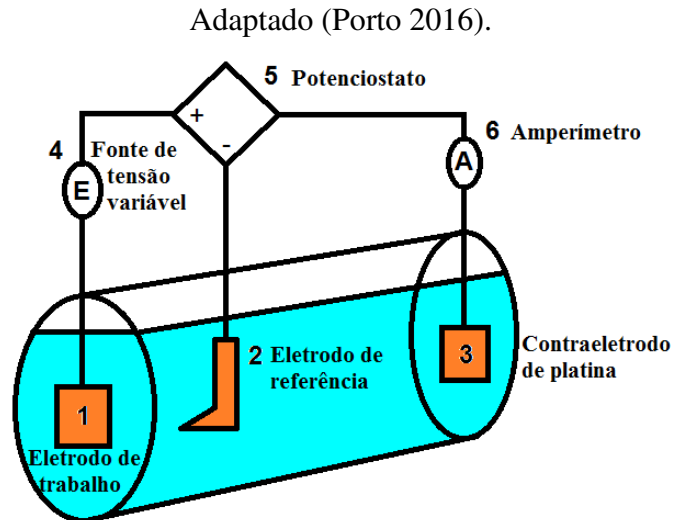
A DRX, que fornecerá todos os dados para o t_c , será realizada em um difratômetro de difração de raios X da marca Philips Analytical X Ray e modelo X'Pert-MPD. Será utilizado o método de varredura com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, 40 mA de corrente, ângulo 2θ variando de 5 a 90° com passo de 0,02° e velocidade 0,033°/s.

4.6. Ensaio de Corrosão

Serão realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência a polarização linear e extrapolação das retas de Tafel. O estudo será feito com as análises do gráfico de Nyquist, da resistência a polarização (R_p) e da taxa de corrosão (i_r). Todos os experimentos de corrosão serão realizados utilizando-se o potenciostato VersaStat 3 e uma

célula de três eletrodos, mostrada na Figura 6, em que o eletrodo de trabalho corresponde a liga depositada sob o substrato (1), o eletrodo de referência será de Ag/AgCl (2) e o contraeletrodo uma malha de platina (3).

Figura 6 - Esquema da célula de três eletrodos montada para os ensaios de corrosão.



Cada experimento deixará o eletrodo de trabalho na solução de NaCl 0,1 mol/L até a estabilização do potencial de corrosão, e todos os ensaios serão realizados em relação a esse potencial. A escolha da concentração do eletrólito suporte e dos parâmetros de ensaio para os experimentos de corrosão foi baseado na literatura dessa liga e considerando melhor reprodutibilidade dos experimentos (Santana et al. 2007; Baldessin et al. 2018). A reprodutibilidade dos ensaios de corrosão é favorecida por condutividade constantes quando não há quedas ôhmicas, que são causadas pela mudança de potencial. O potencial sofre mudanças bruscas se houver uma corrente alta gerada pela resistência da solução contida entre a superfície do eletrodo de trabalho e a do eletrodo de referência, foi utilizado neste trabalho o capilar de Luggin para minimizar a queda ôhmica.

Nos ensaios de impedância eletroquímica será aplicado um potencial alternado em torno do potencial de corrosão com amplitude de 10 mV nos revestimentos com banho sintético, e 20 mV nos revestimentos a partir do efluente. Assim, a liga metálica de Ni-Co-W deverá funcionar como uma espécie de barreira entre as cargas elétricas do metal revestido e o meio corrosivo estudado. A frequência de varredura foi estabelecida com base em valores da literatura e experimentos preliminares, sendo a faixa de frequência entre 100 kHz a 5 mHz.

Nos ensaios de resistência a polarização os eletrodos conectados ao potenciostato e a fonte de tensão serão ajustados para obter os valores de corrente de polarização a um potencial constante. Logo, o potenciostato fará circular pelo contraeletrodo em direção ao eletrodo de trabalho uma corrente elétrica para manter o potencial constante. Quando o eletrodo de trabalho obtiver uma variação de potencial, essa diferença em relação ao potencial na fonte de tensão será detectada pelo potenciostato, que fará circular uma nova corrente elétrica entre o contraeletrodo e o eletrodo de trabalho, sucessivamente. As correntes serão medidas em uma fonte de tensão ajustada de -20 até 20 mV e com velocidade de varredura de 0,166 mV/s.

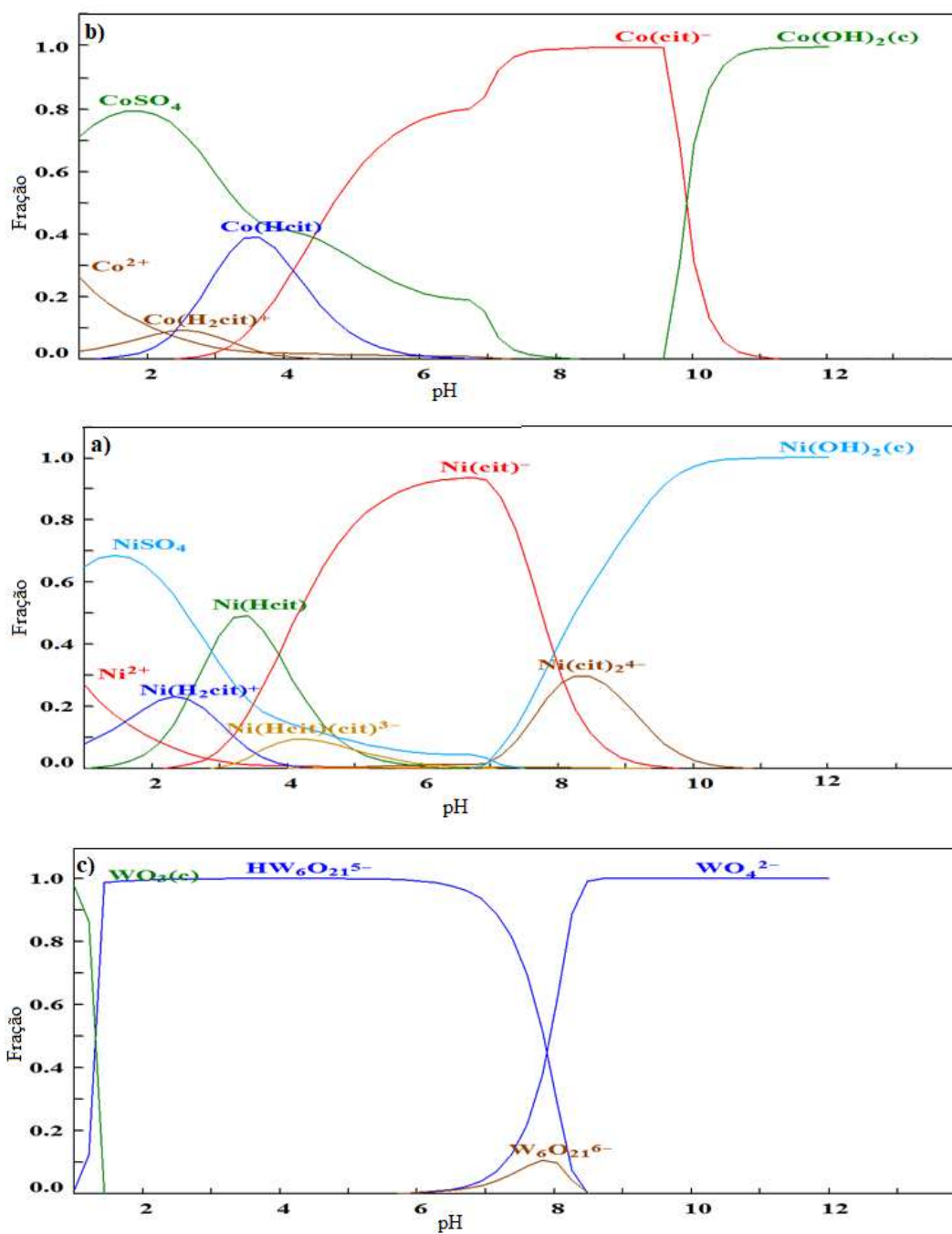
Nos ensaios da curva de polarização de Tafel serão feitas medidas simultâneas de corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo referência, baseadas nas respostas de potencial do contraeletrodo. Assim, para manter o potencial na faixa pré-estabelecida a corrente tenderá a aumentar com a redução dos valores da resistência. Os valores pré-estabelecidos para a variação do potencial serão de -250 a 250 mV (*versus* o circuito aberto) com taxa de varredura de 0,166 mV/s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação o pH

Nos ensaios preliminares observou-se que em banhos mais ácidos com elevada concentração de níquel, ocorria uma deposição anômala e baixas eficiências catódicas (Portela, Almeida Neto 2017). Variando o pH do banho de 2,7 para 7,0, observou-se melhora de até 40% na eficiência de corrente (ver no Anexo A.1). Considerando todos os ensaios de otimização, apresentados no Anexo A.1, e os gráficos de especiação, apresentados na Figura 7, o pH 7 foi determinado para todos os planejamentos utilizados nesse estudo.

Figura 7 - Espécies metálicas de a) níquel, b) cobalto e c) tungstênio.



O pH do eletrólito foi medido antes e após a eletrodeposição, nas medidas tomados após a eletrodeposição houve uma acidificação do eletrólito, que apresentou valores próximo ao pH 5,0. Ohba (2003), explicou que a acidificação do eletrólito, ou seja, a liberação de íons H^+ durante a eletrodeposição, ocorre devido a reação de decomposição anódica da água, causada pelo eletrodo inerte de platina.

5.2. Análises das Eficiências Catódicas

5.2.1. Banho sintético – planejamento 2^3

Foi estabelecido uma faixa de valores ótimos para a densidade de corrente, a rotação e a temperatura, a partir do método da superfície de resposta (MSR) dos testes preliminares. Os experimentos realizados com o banho sintético laboratorial seguiram um planejamento 2^3 com triplicata no ponto central e desse planejamento foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Eficiências de deposição das ligas de Ni-Co-W obtidas no banho sintético.

Exp	Parâmetros	ε
1	60 °C, 10 rpm, 10 mA/cm ²	64,65%
2	80 °C, 10 rpm, 10 mA/cm²	74,12%
3	60 °C, 10 rpm, 50 mA/cm ²	53,35%
4	80 °C, 10 rpm, 50 mA/cm ²	68,46%
5	60 °C, 16 rpm, 10 mA/cm ²	65,66%
6	80 °C, 16 rpm, 10 mA/cm ²	73,94%
7	60 °C, 16 rpm, 50 mA/cm ²	57,88%
8	80 °C, 16 rpm, 50 mA/cm ²	65,04%
9	70 °C, 13 rpm, 30 mA/cm ²	63,79%
10	70 °C, 13 rpm, 30 mA/cm ²	68,39%
11	70 °C, 13 rpm, 30 mA/cm ²	64,61%

A análise dos dados da Tabela 3 foi realizada com o software Statistica, utilizando 95% de confiança ($p < 0,05$) com erro puro. Os parâmetros que se mostraram mais relevantes para a eficiência faradaica foram densidade de corrente ($p = 0,04$) e temperatura ($p = 0,03$). A confiabilidade desses resultados foi avaliada por modelos estatísticos, conforme a Tabela 4 (ANOVA).

Tabela 4 - Análise de variância ANOVA dos 11 experimentos do banho sintético.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ
Regressão	358,2906	5	71,6581
Resíduo	17,8858	5	3,5772

Falta de ajuste	5,8484	3	1,9495
Erro puro	12,0374	2	6,0187
Total	376,1764	10	-
Variação explicada, R ² : 95,24%			
Variação máxima explicável: 96,77%			

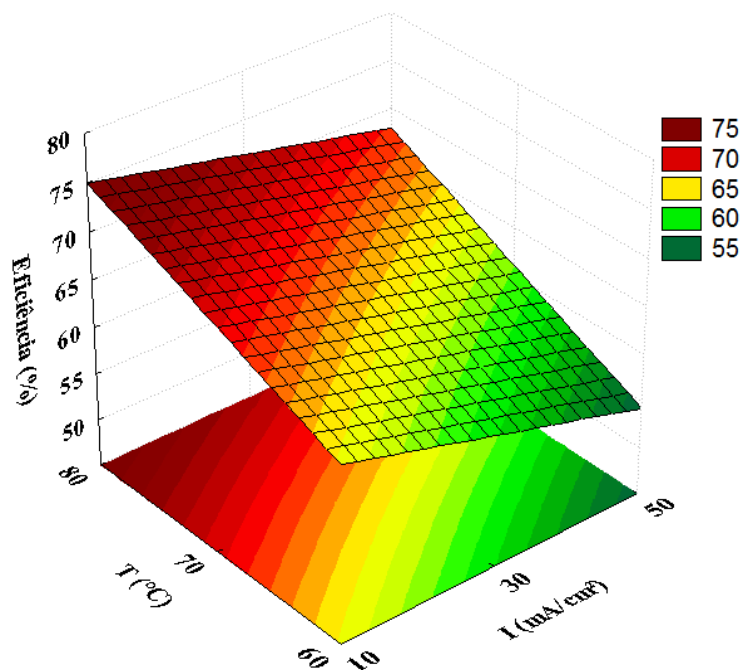
Realizando os dois testes F foi possível verificar que a Equação 11 é significativa e preditiva, para a faixa de valores estudada.

$$\varepsilon(\%) = 65,46 + 5,03x_1 + 0,22x_2 - 4,18x_3 - 1,17x_1x_2 + 0,59x_1x_3 \quad (11)$$

sendo, x_1 a temperatura, x_2 a rotação, x_3 a densidade de corrente, em variáveis codificadas.

O gráfico de superfície de resposta, das variáveis de maior influência na eficiência catódica, e com rotação fixa em seu maior nível, estão na Figura 8:

Figura 8 - Superfície de resposta da eficiência faradaica em relação a temperatura e a densidade de corrente, mantendo a rotação fixa no menor nível, para a eletrodeposição com o banho sintético.



No estudo já publicado (Portela, Almeida Neto 2017) é possível observar que a interação entre rotações altas com as menores correntes causavam uma diminuição da eficiência catódica. Ao utilizar rotações abaixo de 10 rpm obteve-se uma leve melhora na eficiência,

porém essas rotações comprometeram a aderência do revestimento. Assim, buscou-se identificar se a faixa de valores de rotação deste trabalho poderia interferir significativamente na eficiência catódica. Com a análise estatística ficou evidente que a rotação não interferiu significativamente no resultado, e foi possível definir os valores ideais para se trabalhar com a rotação durante a eletrodeposição dessa liga. Deve-se considerar que a rotação homogeneiza o eletrólito e promove uma hidrodinâmica favorável e contínua para os fenômenos de superfície acontecerem. Visto a importância da rotação, no planejamento seguinte, com o efluente, promoveu-se a homogeneização do eletrólito com a rotação fixada em 10 rpm.

5.2.2. Banho com o efluente de Ni – planejamento 2²

Os parâmetros testados no planejamento fatorial 2³ serviram de base para compor o planejamento 2², que buscou reaproveitar o Ni de um banho desativado e também produzir um revestimento de qualidade. A Tabela 5 mostra a eficiência catódica ao final do experimento e também as eficiências parciais aos 20 minutos de teste e com 30 minutos utilizando uma corrente menor.

Tabela 5 - Eficiências de deposição das ligas de Ni-Co-W obtidas no banho com efluente.

Exp	Temperatura	I (mA/cm ²)	ε 20min	I (ma/cm ²)	ε 30min	ε final
1E	100 °C	15	90,54%	10	84,46%	86,89%
2E	60 °C	55	62,09%	10	64,08%	63,28%
3E	60 °C	15	75,84%	10	74,71%	75,16%
4E	100 °C	55	76,96%	10	75,86%	76,30%
5E	80 °C	35	75,54%	10	79,54%	77,94%
6E	80 °C	35	73,31%	10	76,38%	75,15%
7E	80 °C	35	76,70%	10	79,09%	78,13%

A letra E que vem junto a numeração dos experimentos, indica que estes experimentos foram obtidos a partir do efluente, essa nomenclatura será utilizada para diferenciar os resultados do banho sintético e do banho com efluente. Os parâmetros do planejamento 2² foram analisados estatisticamente, utilizando erro puro e 95% de confiança ($p < 0,05$). Assim, os parâmetros mais relevantes para a eficiência faradaica foram densidade de corrente ($p = 0,021$) e temperatura ($p = 0,017$). A confiabilidade desses resultados foi avaliada por modelos estatísticos, conforme mostrado nos dados da Tabela 6 (ANOVA).

Tabela 6 - Análise de variância ANOVA dos 7 experimentos com efluente.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ
Regressão	279,3658	2	139,6829
Resíduo	10,7401	4	2,6850
Falta de ajuste	5,1732	2	2,5866
Erro puro	5,5669	2	2,7835
Total	290,1059	6	-

Varição explicada, R^2 : 96,3%
 Variação máxima explicável: 98,08%

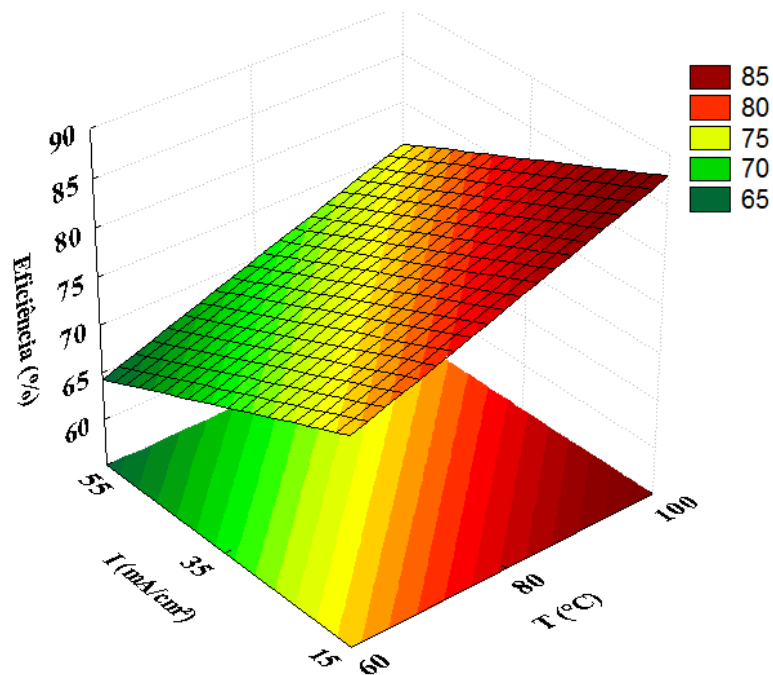
Realizando os dois testes F foi possível verificar que a Equação 12 é significativo e preditivo, para a faixa de valores estudada.

$$\varepsilon(\%) = 76,12 + 5,62x_1 - 6,19x_2 \quad (12)$$

sendo, x_1 a temperatura e x_2 a densidade de corrente em variáveis codificadas.

Foi gerado a partir das variáveis de maior influência na eficiência catódica o gráfico de superfície de resposta, como pode ser visto na Figura 9:

Figura 9 - Superfície de resposta da eficiência faradaica para a eletrodeposição com o banho usando o efluente e variando apenas temperatura e densidade de corrente.



Na Figura 9, pode-se observar que a superfície de resposta da eletrodeposição do banho com efluente apresentou padrão similar à superfície de resposta do banho sintético, em que a eficiência catódica foi favorecida por densidades de corrente menores e temperaturas maiores. Santana et al. (2007) encontraram características distintas para essa liga, pois o gráfico de superfície de resposta dos autores mostraram que a eficiência era favorecida nas menores temperaturas e maiores correntes. Já no estudo de Eliaz et al. (2005) com a liga Ni-W utilizando citrato no banho, foi encontrado um comportamento semelhante ao presente estudo da liga Ni-Co-W, em que temperaturas maiores e densidades de corrente menores aumentam a eficiência de corrente. As diferenças de comportamento apresentadas pela liga de Ni-Co-W, está relacionado à massa de Ni adicionada inicialmente no eletrólito, que pode inverter as condições para as melhores respostas de eficiência de corrente. Baldessin, Nepel, Almeida Neto (2018) e Eliaz et al. (2005) verificaram a importância da concentração inicial de Ni no banho para propiciar eficiências mais elevada. No presente estudo além dos resultados corroboraram com as constatações feitas por Baldessin, Nepel, Almeida Neto (2018), observou-se que de acordo com a composição inicial do banho, ocorrem fenômenos distintos durante a eletrodeposição, que alteram o comportamento da densidade de corrente e da temperatura.

5.3. Caracterização das Ligas de Ni-Co-W

5.3.1. Análises MEV e EDS

Nas análises de EDS não foi constatado nenhum outro elemento além de níquel, cobalto e tungstênio na forma sólida. A porcentagem de cada um dos metais adicionados no banho que compôs a formação final do revestimento após eletrodeposição com banho sintético, é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Eficiências de deposição e composição química das ligas de Ni-Co-W.

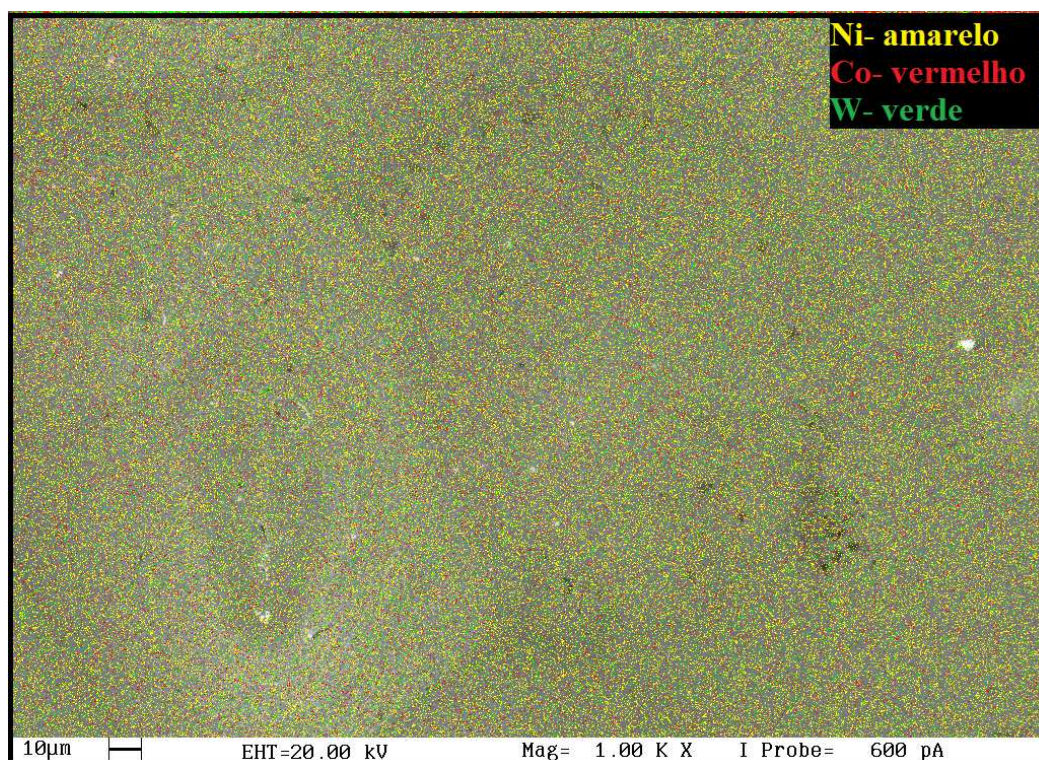
Exp	% Ni	% Co	% W	Massa depositada (g)	ϵ
1	68,66	10,81	20,53	0,0703	64,65%
2	70,01	10,77	19,22	0,0806	74,12%
3	72,68	9,47	17,85	0,2901	53,35%
4	74,02	5,57	20,41	0,3722	68,46%
5	69,17	10,45	20,38	0,0714	65,66%

6	69,43	11,21	19,36	0,0804	73,94%
7	76,30	6,28	17,41	0,3147	57,88%
8	75,78	5,82	18,40	0,3536	65,04%
9	72,10	10,08	17,83	0,2081	63,79%
10(C)	71,76*	9,57*	18,67*	0,2231	68,39%
11(C)	72,44	10,59	16,98	0,2108	64,61%

*porcentagens estimadas com base na média dos resultados obtidos para os experimentos 9 e 11

Todas as leituras de EDS foram feitas em três pontos da placa (canto superior, meio e canto inferior) e indicaram que a distribuição dos metais sobre a superfície recoberta se manteve homogênea. A homogeneidade da distribuição dos metais também foi comprovada pelo mapeamento no MEV. Como é indicado na Figura 10, que mostra o mapeamento do Exp. 2 e representa o padrão de distribuição para todas as amostras.

Figura 10 - Distribuição do Ni, Co e W em uma aproximação de 1000x da liga eletrodepositada a partir do banho sintético.



A porcentagem de cada metal na composição foi, provavelmente, mais influenciada por parâmetros fixos, como composição inicial e pH, e pela intensa nucleação sobre íons no

substrato. É possível verificar que a composição permaneceu independente da variação dos parâmetros. Singh (1980) encontrou uma faixa de variação dos compostos duas vezes maior e observou uma diminuição no teor de cobalto com aumento da temperatura. Diferente dos experimentos executados por Singh (1980) a proporção inicial de Co utilizada neste trabalho foi muito menor que a de Ni no banho, o que possibilitou manter altos teores de níquel na composição final, evitou a codeposição anômala, diminuiu a variação na composição e resultou em boas eficiências catódicas. Houve uma tendência ao aumento de níquel nas amostras com maior massa depositada, que estão diretamente relacionados às correntes maiores (Gavrila et al. 2000; Li et al. 2008; Hanafi et al. 2017). Ao aumentar a densidade de corrente catódica aumenta-se as reações de ativação do eletrodo em consequência do aumento do sobrepotencial catódico, como a eletrodeposição do níquel ocorre principalmente por ativação, os íons de níquel têm sua eletrodeposição facilitada (Li et al. 2008). Por outro lado, as concentrações de 0,01 M de cobalto e 0,03 M de tungstênio no banho, causam certa indiferença na influência da corrente aplicada para controle das reações desses metais na deposição de seus íons, seja por ativação ou difusão. No estudo realizado por Ghaferi et al. (2015) houve um aumento na concentração de cobalto e tungstênio na correntes menores devido ao controle difusional da reação.

A faixa média dos metais na liga também pode ter se mantido constante devido à pouca oscilação do potencial catódico. Qiao et al. (2013) relataram que a composição dos revestimentos permanece constante quando o potencial catódico não é alterado, mesmo que em processos utilizando parâmetros de deposição diferentes. Os potenciais catódicos gerados durante a eletrodeposição dos experimentos, apresentados na Tabela 7, se mantiveram entre 1,8 V e 2,9 V, justificando a pequena variação na composição final segundo estudos de Qiao et al. (2013). Entretanto, como já mencionado acredita-se que além do potencial catódico outros fatores eletroquímicos têm maior influenciaram na variação na composição ao utilizar parâmetros diferentes, pois Singh (1980) observou potenciais catódicos entre 0,75V e 1,20V e ainda assim houve grande variação dos compostos.

As análises de MEV apresentam formações morfológicas diferentes, apesar da média dos compostos ser mantida entre as amostras. É possível assumir que devido à modificação da energia superficial, as variáveis aplicadas na eletrodeposição favoreceram alterações na textura dos grãos depositados, ao invés de promover o crescimento de novos núcleos (Natter e Hempelmann 1996; Li e Szpunar 1997). Durante o crescimento de cristais em

estruturas policristalinas há uma competição entre eles para definir a orientação predominante, e nesse processo há uma mudança na morfologia e na textura do filme. Segundo Barna e Adamik (1998) essas mudanças são muito pronunciado em eletrodeposições sob aplicação de temperaturas, em que a migração entre as fronteiras dos grãos é negligenciável. Como durante o processo de nucleação ocorrem modificações no átomo, foi possível observar através das análises de MEV e DRX características distintas entre os experimentos.

A grande concentração de Ni na composição inicial do banho atendeu aos resultados esperados, pois foi similar aos banhos tipo Watt's, evitou a codeposição anômala do Co, aumentou a eficiência faradaica e a resistência à corrosão (Baldessin et al. 2018). A proporção inicialmente utilizada nos banhos, tanto sintético quanto o efluente, foi de 88% de Ni, 3% de Co e 8% de W. Adotou-se uma proporção menor de Co e W, em relação ao Ni, considerando que existe uma ação catalizadora preferencial do Co para o W e vice-versa, embora todos os metais do grupo do ferro cause ação catalizadora para o tungstênio (Farzaneh et al. 2011). Mesmo com apenas 3% de Co e 8% de W presentes na composição inicial do banho, ao observar a Tabela 7 os mesmos elementos tem porcentagens acima de 5,6% e 17% de Co e W, respectivamente, ressaltando a teoria da ação catalizadora desses metais entre eles.

As ligas de Ni-Co-W, obtidas nesse planejamento experimental, foram analisadas em MEV. Nas análises de MEV foi perceptível a presença de um *macrostress* heterogêneo (Perry et al. 1996) dos experimentos 1 ao 11, exceto nos experimentos 2 e 6. As Figuras 11, 12, 13, 14 e 15 apresentam as imagens de MEV.

Figura 11 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos Exp 1 e Exp 5 eletrodepositado à 60 °C e 10 mA/cm², com respectivas rotações de 10 rpm e 16 rpm.

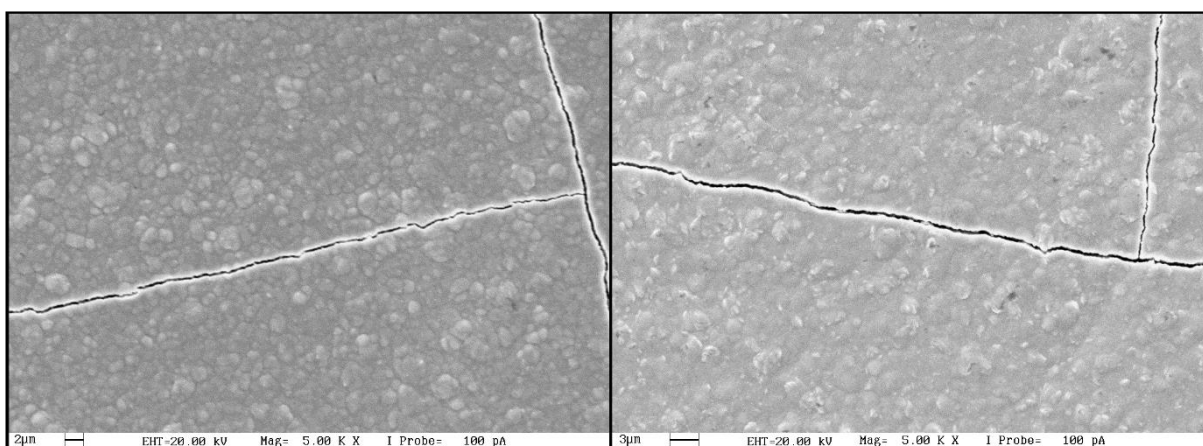


Figura 12 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos Exp 2 e Exp 6 eletrodepositado à 80 °C e 10 mA/cm², com respectivas rotações de 10 rpm e 16 rpm.

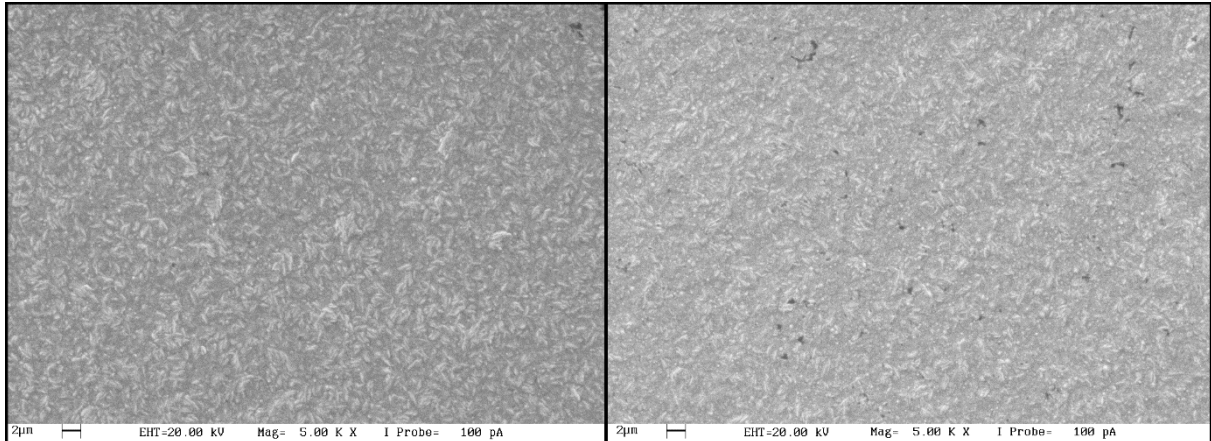


Figura 13 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos Exp 3 e Exp 7 eletrodepositado à 60 °C e 50 mA/cm², com respectivas rotações de 10 rpm e 16 rpm.

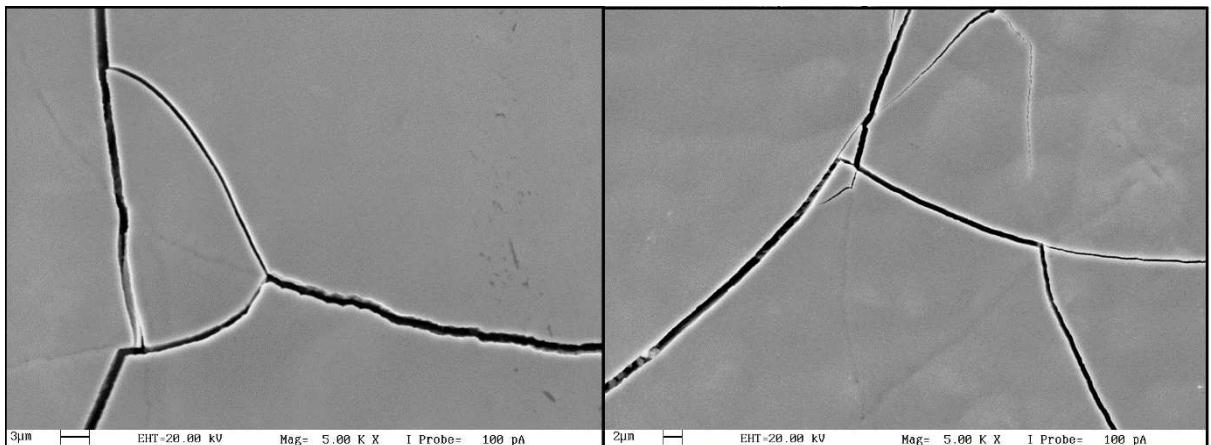


Figura 14 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos Exp 4 e Exp 8

eletrodepositado à 80 °C e 50 mA/cm², com respectivas rotações de 10 rpm e 16 rpm.

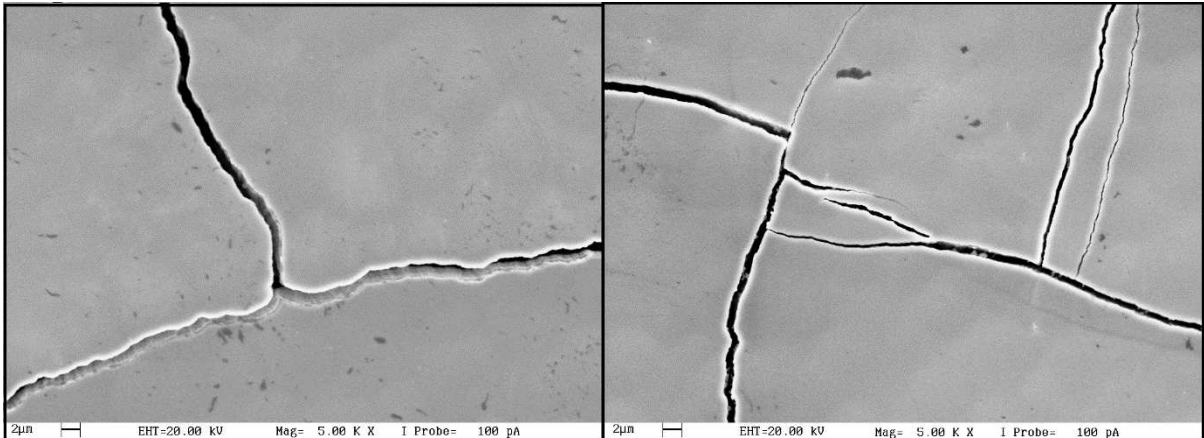
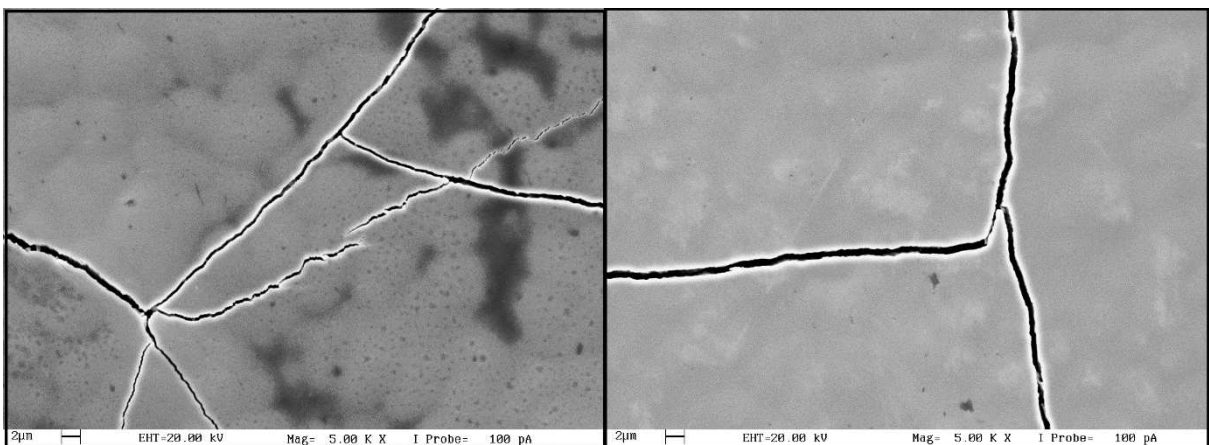


Figura 15 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas ao Exp 9 e Exp 10, pontos centrais, eletrodepositado à 70 °C, 30 mA/cm² e 13 rpm.



A presença de trincas nas ligas metálicas pode estar relacionada isoladamente ou em paralelo, com a reação de evolução de hidrogênio, alta deposição de W, altas concentrações de Ni no banho e ausência de complexante (Farzaneh et al. 2011; Qiao et al. 2013). Tsyntsaru et al. (2013) propõe que na nucleação inicial a incorporação de tungstênio refina a estrutura de grãos colunares e introduz mais defeitos de rede, que resulta em um alargamento dos picos de DRX devido à diminuição do tamanho de grão e aumenta o estresse interno. Entretanto, considera-se que as trincas não estão associadas a quantidade de tungstênio depositado, pois este se manteve na média de 19% em todos os experimentos, inclusive nos revestimentos sem trincas. Pressupôs-se que as trincas foram favorecidas pela corrente, pois as correntes mais altas produziram fragilização por hidrogênio, que aumentou a disponibilidade de íons, causando

estresse durante a deposição (Eliaz et al. 2005). Entretanto, mesmo utilizando correntes elétricas baixas, as menores temperaturas apresentaram revestimentos com trincas e grãos mais arredondados. Nas imagens da Figura 12 os experimentos 2 e 6, mostraram superfícies com grão lamelares, pequenos e sem trincas, o revestimento mostra aspecto similar ao encontrado por Farzaneh et al. (2011) usando correntes baixas. A relação entre a forma dos grãos e a corrente aplicada, se evidencia ao comparar as ligas depositadas sob densidade de corrente de 10 mA/cm² (Figura 11 e 12), que apresentaram grãos menores e mais definidos, ao contrário das ligas depositadas acima de 30 mA/cm² (Figura 13, 14 e 15), que possui superfície homogênea (Li et al. 2008). A densidade de corrente elétrica associada a outros parâmetros provocou alterações na morfologia da superfície. Durante a utilização da mais alta densidade de corrente elétrica, independente da temperatura, são depositadas ligas com superfície lisa, sem grãos com formato definidos e com trincas. Segundo Tsyntsaru *et al.* (2012) a composição da liga não depende da densidade de corrente, entretanto a microestrutura do grão é refinada conforme essa densidade aumenta, acarretando variações na coercitividade. Logo, percebe-se que o formato dos grãos está mais relacionado à variação dos parâmetros de eletrodeposição do que à composição do revestimento.

O planejamento 2², com o efluente, apresentou comportamento similar ao planejamento 2³, com composições constantes e alterações de morfologia e cristalinidade. As mesmas análises de MEV e EDS foram realizadas nas ligas obtidas com o efluente. As frações de cada, obtidos no EDS, assim como a massa total de depósito são fornecidas na Tabela 8

Tabela 8 - Eficiências de deposição das ligas de Ni-Co-W obtidas no banho com efluente.

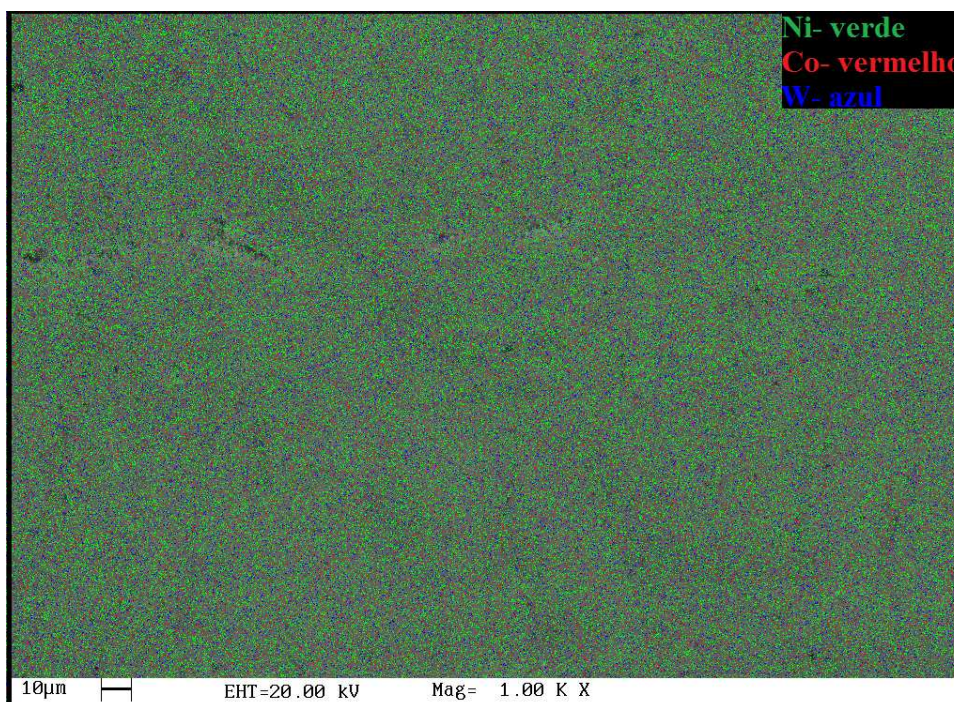
Exp	% Ni	% Co	% W	Massa depositada (g)	ϵ_{final}
1E	70,90	10,45	18,65	0,0773	86,89%
2E	60,10	13,17	26,73	0,1293	63,28%
3E	65,41	8,26	26,33	0,0667	75,16%
4E	70,50	11,38	18,12	0,1581	76,30%
5E (C)	67,00	9,60	23,40	0,1132	77,94%
6E (C)	67,00*	9,60*	23,40*	0,1095	75,15%
7E (C)	67,00*	9,60*	23,40*	0,1142	78,13%

*porcentagens estimadas com base no resultado obtido no experimento 5

A mesma avaliação da distribuição dos metais realizada no planejamento 2³ foi feita

neste planejamento, em que constatou-se a homogeneidade da distribuição dos metais. Foi considerado em todas as análises posteriores que não houve concentração de nenhum metal em pontos específicos. A Figura 16, a seguir, representa o padrão de distribuição que ocorreu em todos os experimentos.

Figura 16 - Distribuição do Ni, Co e W em uma aproximação de 1000x da liga eletrodepositada a partir do banho com o efluente.



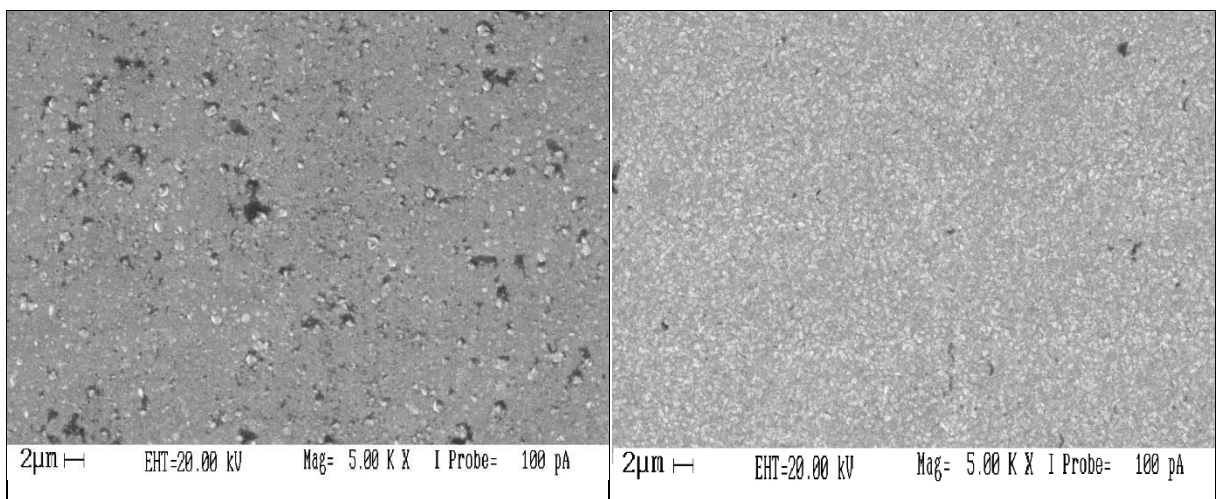
A variação da composição entre os revestimentos para esse planejamento foi de $65,5\pm 5\%$ no Ni, $10,7\pm 3\%$ no Co e $22,4\pm 4\%$ no W. Ao contrário das ligas obtidas no banho sintético a concentração de Ni não tem relação com nenhum dos parâmetros desse planejamento, entretanto as amostras apresentadas na Tabela 8 têm uma tendência de aumento de W para as eletrodeposições com temperaturas menores. Nesse planejamento a temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ favoreceu a formação das espécies redutíveis do tungstênio no filme aderido ao substrato. Esses resultados estão de acordo com Eliaz et al. (2005) que perceberam uma redução do tungstênio com o aumento da temperatura.

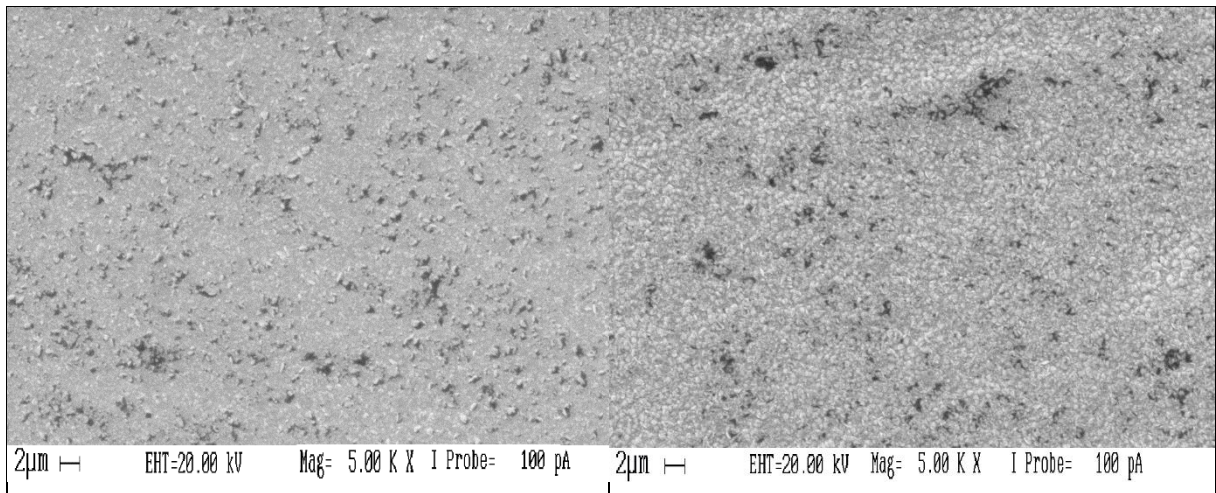
Ao comparar o Exp. 2, da Tabela 7, eletrodepositado durante 73 minutos contínuo, com os Exp. 5E, 6E e 7E (ponto central), da Tabela 8, eletrodepositados com aplicação de 35 mA/cm^2 por 30 minutos e 10 mA/cm^2 por 20 minutos, é possível observar que houve um ganho de massa de 0,03 mg e a eficiência de corrente teve um leve aumento de 3%. Fazendo uma

comparação similar a anterior, em que foram observadas as diferenças entre experimentos cujas temperaturas e as rotações eram iguais, houve a ocorrência de um fenômeno similar, em que no planejamento com duas correntes foi possível melhorar o peso ou a eficiência de corrente. Essa observação foi feita ao comparar o Exp. 2 com o Exp. 2 E, em que a aplicação de uma corrente inicialmente maior provocou um aumento de 0,05 mg na massa e manteve a mesma eficiência. Também nos experimentos 2 e 3E, em que a aplicação da corrente foi reduzida 1,5 vezes, ou seja, iniciou-se com corrente de 120 mA e finalizou com corrente de 80 mA, houve aumento de 10% na eficiência catódica do Exp. 3E em relação ao Exp. 2. Assim, ao utilizar duas correntes seguidas na mesma eletrodeposição pode-se controlar melhor os resultados de massa depositada e eficiência catódica, dependendo do objetivo final desejado. A segmentação da eletrodeposição em duas fases também proporcionou maior controle no surgimento de trincas, como será discutido mais à frente.

Foram feitas microscopias nas amostras dos Exp. 1E a 5E, a Figura 17 mostra as imagens de MEV e é possível observar um aspecto muito similar ao dos experimentos 2 e 6 com o banho sintético. Essa similaridade ocorreu, pois, a camada mais externa do revestimento foi depositada com a mesma corrente dos Exp. 2 e 6.

Figura 17 - Ampliação de 5000 vezes das superfícies relativas aos experimentos 1E (Exp. 1E), 3E (Exp. 3E), 4E (Exp. 4E) e o ponto central E (Exp. CE).

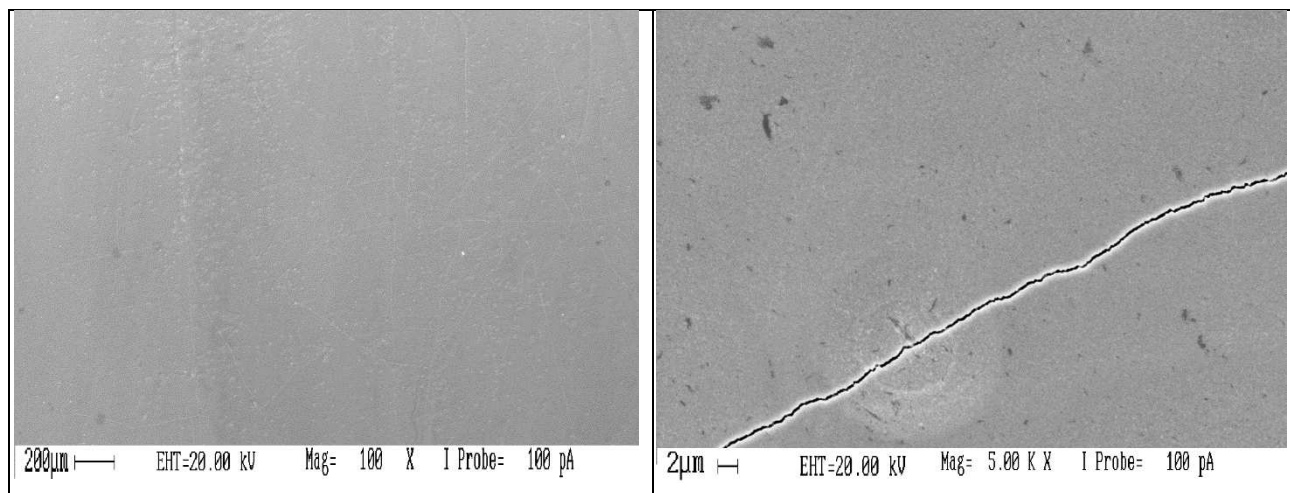




Outro aspecto em comum com os experimentos 2 e 6 do planejamento sintético é a ausência de trincas nas ligas. Como observado em uma recente pesquisa de Allahyarzadeh (2017) é comum que ligas com Ni-W apresentem trincas e por isso há o interesse em estudar técnicas para sanar esse defeito. No presente trabalho foi possível não só obter depósitos com até 26% de tungstênio, observar na Tabela 8, como também os revestimentos ficaram isentos de trincas. Como discutido anteriormente o surgimento das trincas ocorreu com a aplicação de correntes altas, assim foi possível solucionar essa falha e obter depósitos espessos com até 87% de eficiência ao fazer a eletrodeposição em duas fases. No planejamento experimental do banho com o efluente o único revestimento que apresentou trincas foi o experimento 2E, eletrodepositado na menor temperatura e maior corrente inicial. As imagens do depósito 2E na aproximação de 100 e 5000 vezes são mostradas na Figura 18.

Figura 18 - Ampliações de a) 100 vezes e, b) 5000 vezes da superfície do experimento 2E,

planejamento 2².



A Figura 18.b) mostra que para a mesma aproximação de 5000 vezes e considerando que representada a mesma área superficial, a quantidade de trincas é inferior às que foram observadas nas Figuras 11, 13, 14 e 15, do planejamento 2³. Outra observação feita é referente a rugosidade do experimento 2E, pois a morfologia da superfície é homogênea e não apresenta divisões entre os grãos ao contrário do que foi observado para os outros experimentos dentro do mesmo planejamento. A presença de trincas no experimento está associada à combinação entre corrente alta e temperatura insuficiente, acredita-se que temperaturas altas auxiliaram na transferência e movimentação dos íons nos dois planejamentos.

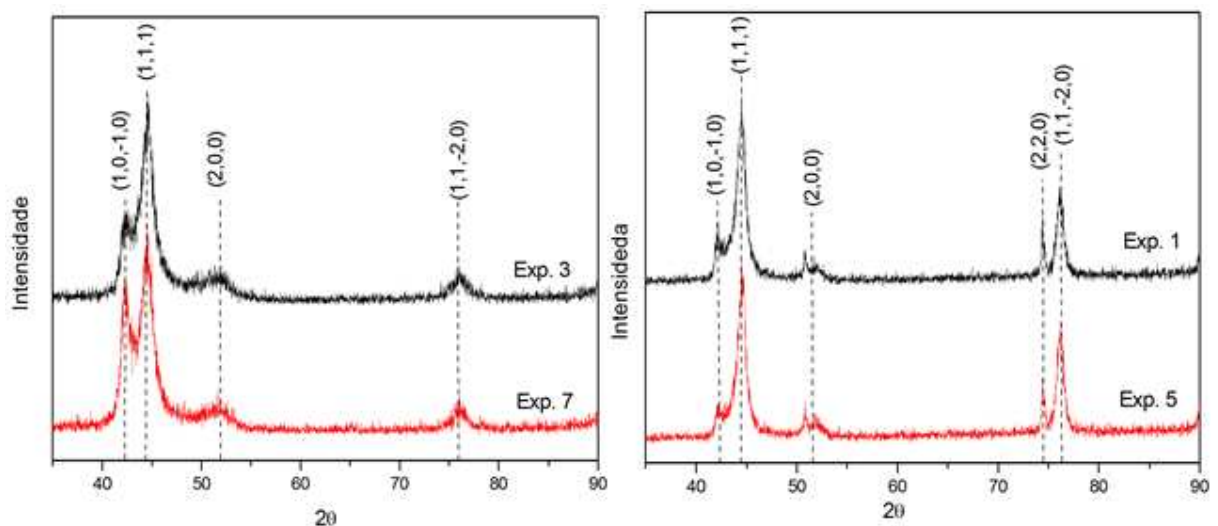
Durante os experimentos com correntes mais elevadas propiciou-se a evolução de hidrogênio no banho, esse aumento da evolução de hidrogênio com correntes mais altas é bem conhecido na literatura (Podlaha 1997; Eliaz et al. 2005; Wasekar et al. 2016). As temperaturas mais elevadas, entretanto, podem ter diminuindo a solubilidade de gases no eletrólito, dificultando a difusão dos íons de H^{2+} responsáveis pelas trincas. A temperatura também é responsável por tornar o potencial do hidrogênio mais negativo, considerando a Equação 1 de Nernst, isso diminui sua prioridade de eletrodeposição. A quebra da moléculas de H_2O garantem a presença do hidrogênio na eletrodeposição e pequenas quantidades desse elemento já podem alterar a rede cristalina, mas é necessário um grande fluxo de hidrogênio para propagar fissuras (Kirchheim 1988). Neste estudo foi possível constatar que mesmo utilizando correntes mais elevadas, como no experimento 3E, a temperatura auxilia no controle da difusão e solubilidade do hidrogênio, podendo evitar o surgimento de trincas. O favorecimento causado pelas temperaturas mais altas, possivelmente, só ocorreram devido à baixa concentração de

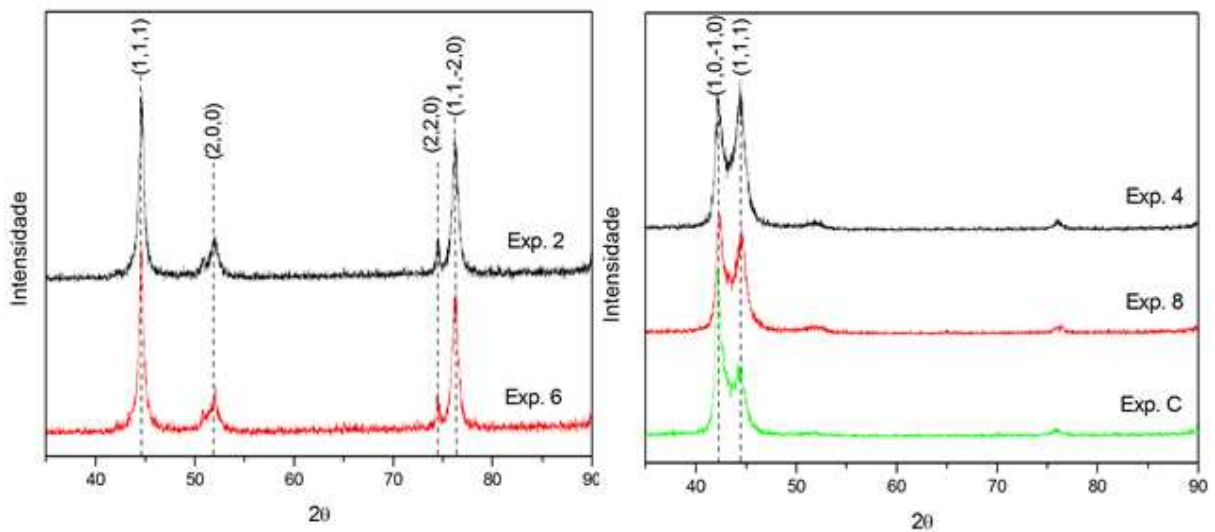
cobalto e ao pH 7 no banho, pois em ligas com altas concentrações de cobalto o aquecimento do eletrólito aumenta as reações de evolução de hidrogênio (Jeffrey et al. 2000). Uma relação entre a presença de trincas, a evolução e de hidrogênio e a eficiência de deposição é embasada pelo estudo de Gabe (1997). Segundo o autor, as eletrodeposições nas quais a reação de deposição do metal é dominante, aumenta a eficiência de corrente e, conseqüentemente, minimiza a fonte eletroquímica de hidrogênio, prevenindo o surgimento das trincas. Analisando em paralelo o surgimento de trincas com a eficiência catódica neste estudo, os Exp. 2 e 6 (Tabela 7), tiveram as maiores eficiências do planejamento 2³ e não apresentaram, por outro lado o Exp. 2E (Tabela 8) apresentou a menor eficiência do planejamento 2² e foi o único em que surgiram trincas. Portanto, é possível afirmar que foram evitadas qualquer tipo de fissura em todas as situações nas quais a eficiência catódica permaneceu acima de 74%.

5.3.2. Análises DRX

A cristalinidade das ligas de Ni-Co-W dos planejamentos 2³ e 2² foram obtidas pelo DRX de todos os experimentos, sendo que apenas uma amostra de cada ponto central foi analisada, considerando sua reprodutibilidade. Os difratogramas do planejamento 2³, com banho sintético, são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Gráficos de difratogramas das ligas de Ni-Co-W, com identificação dos picos cristalinos.





Os difratogramas apresentam estruturas em que é possível identificar diferentes picos para cada conjunto de condições aplicadas. Os experimentos 2 e 6 produziram as amostras mais cristalinas com picos bem definidos. Pelas análises das imagens de MEV, da Figura 19, sabe-se que não há trincas nas ligas desses experimentos, portanto, pode-se atribuir ao processo de formação cristalina, um menor *stress* durante a eletrodeposição (Perry et al. 1996). Todos os difratogramas com características similares foram agrupados, na Figura 19, conforme as afinidades entre si, resultando em pares de difratogramas eletrodepositados sob as mesmas condições de temperatura e de densidade de corrente elétrica. O último agrupamento, com 3 experimentos, incluiu o ponto central.

Na Figura 19 é possível ver picos no eixo 2θ nas posições $42,4^\circ$, $44,5^\circ$, $51,8^\circ$, $74,4^\circ$ e 76° , todos citados os picos só apareceram nos experimentos 1-5 e nos demais experimentos pelo menos dois desses picos apareceram. Resultados semelhantes aos obtidos nos experimentos 1-5, com forte presença da estrutura cúbica de face (cfc), foram encontrados por Lupi, Dell'Era e Pasquali (2017) na liga Ni-Co-W, produzida a 60°C , preparada com citrato de sódio e diferentes quantidades de W no banho. Picos referentes aos planos $d_{(1,0,-1,0)}$ e $d_{(1,1,-2,0)}$ mostraram uma estrutura hexagonal compacta (hc) resultante da presença de Co e de suas espécies complexadas, como o da fase Co_3W no plano $d_{(1,0,-1,0)}$ (Grabchikov et al. 2009; Tsyntsar et al. 2013; Lupi et al. 2017). Segundo Grabchikov et al. (2009), ligas compostas com 65-77% de Ni, formam estados sólidos heterofásicos consistindo em uma mistura das estruturas hc e cfc. Lupi, Dell'Era e Pasquali (2017) também disseram que, mesmo com baixos

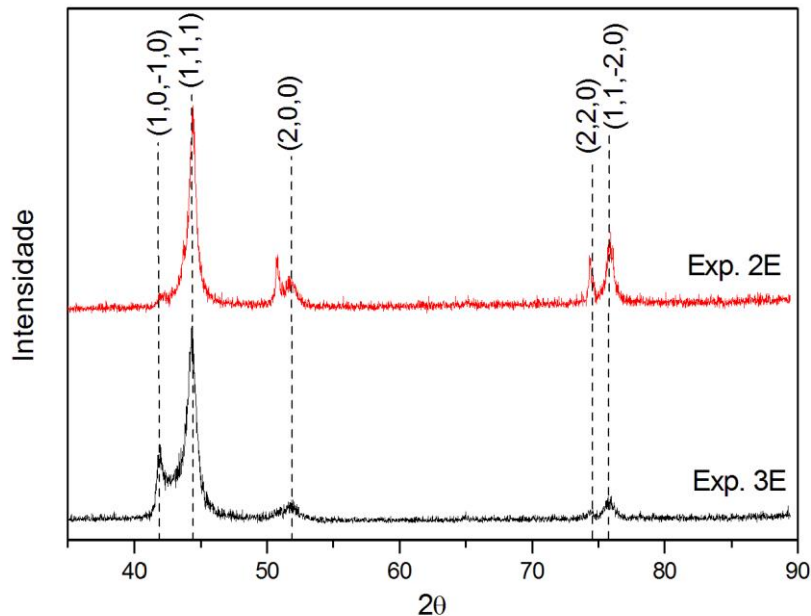
teores de Co na liga a presença de tungstênio na matriz do Co determina a formação da estrutura hexagonal compacta em ligas ternárias. A formação da estrutura policristalina, com compostos intermetálicos estáveis, como o Co_3W e o Ni_4W (Tsyntsar et al. 2013), ocorreu nos experimentos realizados a 60°C (Exp. 1-5, 3-7). Não há evidências de que a variação da quantidade de Co ou W possa ser a causa de alterações nessas estruturas, sugerindo que elas foram causadas principalmente por temperatura e corrente durante o crescimento dos grãos.

Wu, Ferreira e Schuh (2005) perceberam que os banhos de Ni contendo Co podem interpor as estruturas cfc com as hc, em que pelo menos um dos picos de hc aparece em cada XRD, essa interposição de picos ocorreu neste estudo e pode ser observado na Figura 19. A presença de hc tem a vantagem de melhorar a característica tribológicas do revestimento, possibilitando melhor resistência ao desgaste desta liga (Tsyntsar et al. 2012). Os planos $d_{(1,1,1)}$ e $d_{(2,0,0)}$ são reflexos da estrutura ((Ni)W) e evidenciam as elevadas concentrações de níquel, o tungstênio em solução sólida foi incorporado na matrix do Ni, visto que não há picos referentes a estrutura cubica de corpo centrado (ccc) do W. Segundo Argañaraz et al. (2012) a incorporação dos átomos de tungstênio na rede cristalina do Ni causam uma expansão da rede e deslocam os picos para ângulos de dispersão mais baixos. O pico próximo à posição 51° pode estar relacionado à difração dos íons de níquel com um deslocamento causado pela incorporação do tungstênio, esse pico também pode indicar a formação do composto sólido Ni_4W observado pela primeira vez por Sridhar et al. (2005). Esse composto, Ni_4W , é formado em eletrodeposições executadas com densidade de corrente baixa e temperaturas acima de 60°C , os autores que observaram o composto ainda citam o aumento da microdureza nas ligas eletrodepositadas nessas condições. Também pode ser observado na Figura 19 que houve uma diminuição do pico em $d_{(2,2,0)}$, que representa um dos planos cristalográficos da estrutura cfc, com a redução da adsorção de NiH^+ devido ao aumento da corrente, alterando a orientação do Ni (Farzaneh et al. 2011).

Nas análises realizadas para os experimentos do planejamento 2², foram encontrados aspectos muitos similares aos já discutidos para os difratogramas do planejamento 2³. Entretanto, alguns aspectos dessa liga ficaram mais evidentes, como o papel da densidade de corrente na formação das estruturas cristalinas, em que nas correntes maiores formou-se planos cristalográficos com maior distorção. Assim como no planejamento anterior houve certos padrões para o aparecimento dos picos e, novamente, os difratogramas foram separados por similaridade. As imagens dos difratogramas obtidos para os experimentos com o efluente

são mostrados a seguir nas Figuras 20 e 21:

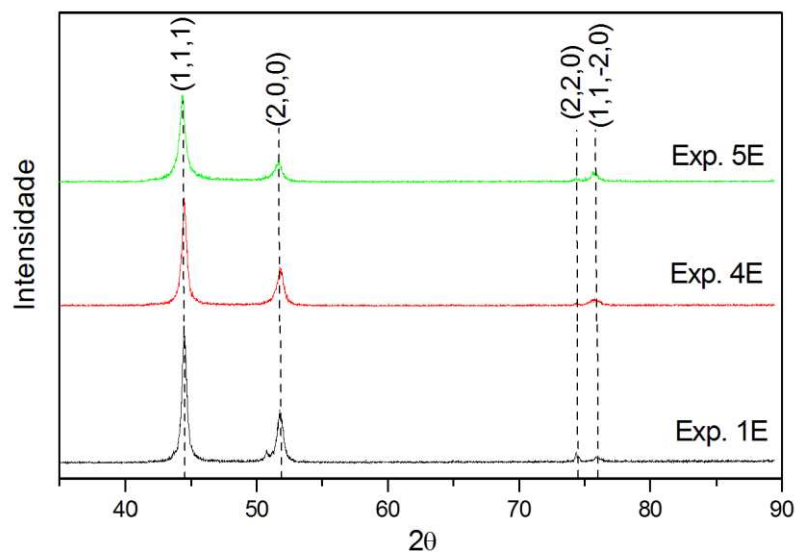
Figura 20 - Gráficos de difratogramas das ligas de Ni-Co-W utilizando o banho com efluente, dos experimentos 2E e 3E.



A Figura 20 agrupou os experimentos 2E e 3E, que foram produzidos a 60 °C, porém com diferentes densidades de corrente iniciais. A Figura 20 apresentou o MEV do experimento 2E, o qual foi o único em que apareceram trincas. Embora haja grande semelhança nos difratogramas da Figura 20, pode-se perceber que o plano $d_{(1,0,-1,0)}$, foi favorecido por correntes menor e está presente apenas no Exp. 3E. Nesta circunstância a estrutura hexagonal compacta e, principalmente, o fornecimento de menos energia para a eletrodeposição, auxiliaram na redução do *stress* interno da estrutura. No gráfico seguinte é possível observar que todos os picos formam bandas bem definidas em alguns ângulos. A Figura 21 mostra o gráfico dos experimentos 5E, 4E e 1E produzidos à 80 °C, 60 °C e 100 °C, respectivamente, com reduções de corrente na segunda fase de 3,5, 1,5 e 1,5 vezes.

Figura 21 - Gráficos de difratogramas das ligas de Ni-Co-W utilizando o banho com efluente,

dos experimentos 5E, 4E e 1E.



No experimentos 2E, da Figura 20, ficou evidenciado a formação de dois picos muito próximos e ambos são identificados pelo plano $d_{(2,0,0)}$. Segundo Sridhar et al. (2005) a posição $51,84^\circ$ é referente ao níquel puro, e o pico $50,4^\circ$ refere-se tanto ao níquel como ao composto Ni_4W . Nos experimentos 1 e 5 (banho sintético) e 2E (banho com o efluente), foi observado uma ligeira distinção entre os dois picos. Esses experimentos, 1, 5 e 2E, foram realizados a $60^\circ C$ com rotação de 10 rpm, portanto esse pode ser o ponto em que ocorre a transição da fase Ni para Ni_4W , na liga Ni-Co-W.

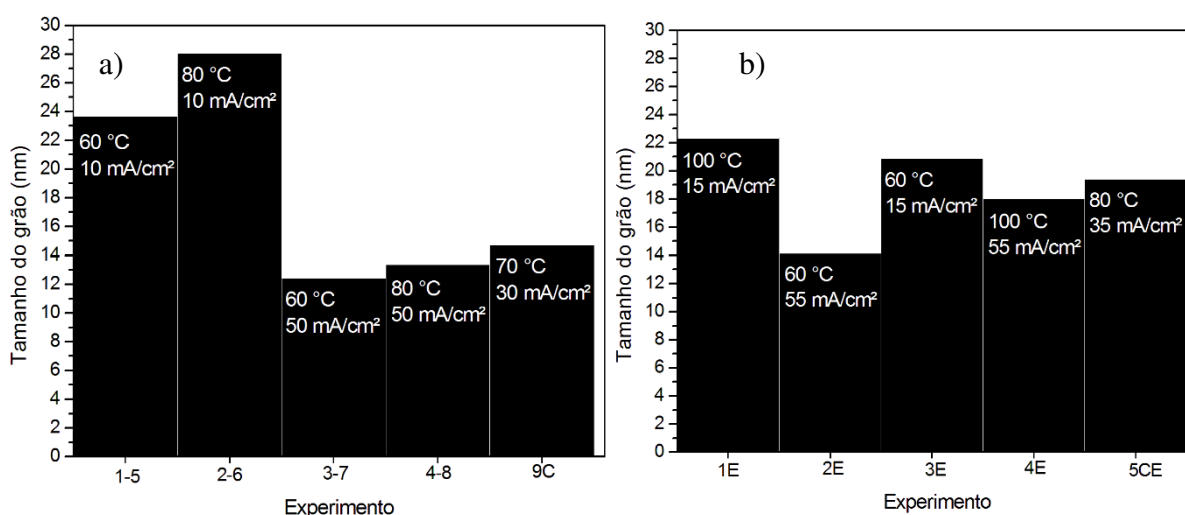
Os grupos de difratogramas formados na Figura 21 indicam a forte relação das estruturas formadas para cada temperatura e densidade de corrente aplicada. Em temperaturas mais altas, acima de $70^\circ C$, com maiores densidades de corrente, os picos $d_{(2,2,0)}$ e $d_{(1,1,-2,0)}$ foram drasticamente reduzidos, indicando a ocorrência de uma transformação de fase. Comportamento similar ocorreu no estudo de Sakita et al. (2013), em que foi observado uma relação entre densidade de corrente e cristalinidade para formação de um estado amorfo em densidades de corrente superiores a 50 mA/cm^2 . O fato deste trabalho não apresentar estruturas amorfas mesmo com concentrações de tungstênio acima de 20%, pode ser explicado com a predominância de níquel na composição inicial e final que influenciaram fortemente na formação cristalina dos revestimentos. Em estudos cuja concentração de níquel não se equipara a um banho Watt's (Santana et al. 2007; Baldessin et al. 2018) os autores obtiveram ligas amorfas para concentração de tungstênio acima de 20%. Acredita-se que devido com altas

concentrações de níquel inicialmente adicionadas em um banho, a amorfização da estrutura se torna pouco provável independente dos parâmetros de eletrodeposição.

5.3.3. Tamanho do cristalito

No cálculo do tamanho dos grãos foi estabelecido através da média de tamanho dos grãos com os planos cristalográficos fornecidos com os picos do DRX. O tamanho do grão referente a cada plano pode ser visto no Anexo A.2, todos os valores usados no cálculo do tamanho médio dos grãos também são mostrados nesse anexo. Conforme a Figura 22 ilustra, os grãos obtidos têm diâmetros abaixo de 29 nm, podendo ser todos considerados nanocristalinos.

Figura 22 - Gráfico do tamanho médio dos grãos de Co e Ni com W incorporado, nos depósitos do a) banho sintético e no b) banho com o efluente



O tamanho do cristalito, ou tamanho do grão, apresentou, no geral, maior redução em temperaturas de eletrodeposição de 60 °C combinada às densidades de corrente acima de 50 mA/cm². A diminuição dos grãos ocorreu devido à combinação de fatores entre temperatura e densidade de corrente. Em corrente maiores o sobrepotencial catódico aumenta, acelera o processo de nucleação e refinam os grãos, esse processo de eletrocristalinização foi observado em diversos trabalhos (Rashidi e Amadeh 2008; Elias e Chitharanjan Hegde 2015; Tsyntsar 2016). Os experimentos 1E, 4E e 5CE, apresentaram características muito semelhantes na morfologia e nos difratogramas, porém o grão aumentou 4,3 nm do experimento 1E para o 4E,

devido à diminuição da corrente. Observou-se que essa variação da média dos grãos entre os três experimentos citados foi resultado do estreitamento do pico no plano $d_{(2,2,0)}$. No planejamento com o efluente foi possível perceber que o refinamento dos grãos nessa liga ocorreu, principalmente, em função das modificações que a densidade de corrente causou no plano $d_{(2,2,0)}$ da matriz de Ni.

O outro fator para diminuição dos grãos foi a temperatura e segundo Natter (1996) temperaturas menores favorecem a formação de grãos mais finos, diminuindo o suprimento de íons em direção ao catodo e aumentando o excesso de potencial catódico. Devido a diminuição da energia para a nucleação de grãos existentes a taxa de formação de novos núcleos aumenta, e forma grãos mais finos. O aumento da deposição de novos núcleos pode ser comprovado ao observar que as maiores massas apresentadas nas Tabelas 7 e 8, representam os grãos mais finos da Figura a) e b), ou seja, os grãos mais finos foram produzidos em consequência de uma maior quantidade de depósito de novos íons.

A adição de tungstênio no banho também é um dos fatores que favorece a diminuição dos grãos, e em estudos com a liga de Ni-Co Karslioglu e Akbulut (2015) depositaram grãos com tamanho médio de 36,17 nm ao utilizar corrente contínua, cerca de 8 nm maiores que os grãos formados durante as piores condições de refinamento mostradas na Figura 22 para a liga Ni-Co-W. A liga ternária Ni-Co-W rica em Ni teve grãos mais finos que a mesma liga rica em Co, obtidas com baixa corrente por Sakita et al. (2013). Os autores também mostraram que a aplicação de correntes maiores na liga rica em Co ocorreu a diminuição dos grãos até ser atingido o estado amorfo. Apesar dos experimentos resultarem em grãos nanocristalinos com tamanhos entre 28 nm a 14 nm, ainda seria possível reduzir esses grãos caso a concentração de Ni usadas para preparar o eletrólito fosse reduzida. Uma forma de aumentar o sobrepotencial catódico e refinar os grãos é com o aumento de íons de níquel complexados, porém para formar mais complexos de Ni sem precipitar os outros metais a melhor maneira seria reduzindo a concentração de Ni (Natter e Hempelmann 1996). De modo geral, deve-se ressaltar que neste estudo foi possível provocar o refinamento dos grãos sem causar expressivas mudanças nas composições.

A Figura 22 também compara os cristalitos do planejamento 2³ com os do planejamento 2², em que no segundo planejamento os grãos apresentaram uma diminuição. O Exp. 3-7 e 2E tiveram as menores médias dentre todos os experimentos realizados nesse trabalho, esse resultado já era esperado considerando que ambos foram eletrodepositados na

maior corrente e na menor temperatura. Observou-se que mesmo com a aplicação de uma corrente menor durante 30 minutos ainda prevaleceram os grãos mais finos no Exp. 2E, apesar disso a média ficou um pouco acima do Exp. 3-7 que usou corrente alta durante toda a eletrodeposição. Em todas as amostras da Figura 22 todos os cristalitos provenientes do plano hexagonal compacto só cresceram até 20 nm, já alguns cristalitos de estrutura cúbica de face centrada chegaram até 40 nm (ver Anexo A.2), pois há uma tendência da matriz de Co formar grãos menores e uma estrutura amorfa, como foi visualizado no estudo de Sakita et al. (2013). A faixa de variação de tamanho entre o maior e o menor grão foi de, 12 nm para o banho sintético e 8 nm para o banho com o efluente. Dentro dessa faixa o maior cristalito do banho sintético, com 28 nm, foi o único que não apresentou trincas no depósito. Em cada um dos dois planejamentos analisados, o maior cristalito apresentou a maior eficiência catódica e maior resistência à corrosão em NaCl 0,1 M.

Bahadormanesh et al. (2017) ressaltou que a morfologia está diretamente relacionada com o tamanho dos grãos, e observou que a rugosidade da superfície eletrodepositada com corrente maior era suavizada quando sobre aquela superfície era aplicada uma nova camada eletrodepositada sob menor corrente. Situação oposta ocorreu neste estudo, em ambos os planejamentos os grãos com média de tamanho acima de 23 nm (Exp. 1-5 e 2-6) depositados sob correntes baixas formaram uma morfologia mais grosseira, enquanto grãos abaixo de 15 nm depositados sob correntes altas formaram superfícies mais lisas. A predominância de superfícies mais rugosas no planejamento 2² ocorreu, pois houve um recobrimento da superfície mais externa com uma corrente de 10 mA/cm². A superfície mais externa pode ter iniciado sua nucleação nas áreas defeituosas deixadas durante a primeira fase de eletrodeposição, caracterizando a formação morfológica mais rugosa e com grãos acima de 15 nm.

5.4. Recuperação do Níquel

A utilização de um banho desativado de níquel teve como objetivo recuperar íons de níquel de um eletrólito que seria descartado e, principalmente, formar um revestimento de qualidade a partir desse banho desativado. A princípio a avaliação da recuperação seria feita através da cinética de remoção dos íons de Níquel. Para isso alíquotas de 25 µL da solução de 50 mL seriam retiradas do banho, utilizando uma pipeta automática, em intervalos de tempo predeterminados. As alíquotas seriam diluídas e analisadas, em relação à concentração inicial

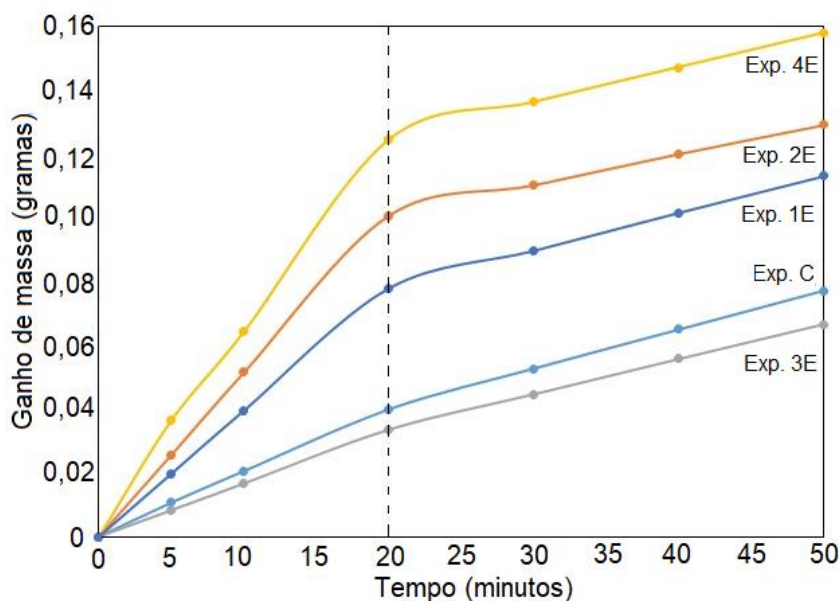
de Níquel, no UV-Vis espectrofotômetro modelo UV5200. Foram realizados testes seguindo a metodologia descrita, porém todas as leituras no espectrofotômetro os resultados não eram concisos, por vezes apresentando concentrações acima da inicial devido a faixa de precisão do equipamento.

Assim, a avaliação da recuperação de níquel foi feita com um balanço de massa, em que a massa pesada ao final do processo foi dividida pelo peso molar e o volume de níquel contido no banho para ser convertida em mol/L. A Tabela 9 descreve o balanço de massa resultante do processo de eletrodeposição.

Tabela 9 - Balanço de massa com os valores de entrada e de saída de níquel do sistema.

Exp.	M_{entrada} (mol/L)	$M_{\text{depositada}}$ (mol/L)	$M_{\text{saída}}$ (mol/L)	%Rem
1E	0,30	0,02	0,28	6,23
2E	0,30	0,03	0,27	8,83
3E	0,30	0,01	0,29	4,96
4E	0,30	0,04	0,26	12,67
5CE	0,30	0,03	0,27	8,62
6CE	0,30	0,03	0,27	8,34
7CE	0,30	0,03	0,27	8,69

Na Tabela 9 é possível perceber que a recuperação de níquel foi muito baixa, isso também explica a dificuldade de se fazer as leituras no espectrofotômetro, visto que a concentração variou pouco e saiu da faixa de precisão do equipamento. O processo de recuperação de níquel apresentado nesse trabalho é viável para obter ligas de qualidade excepcionais e fazer o reaproveitamento de um descarte, porém a quantidade removida não minimizaria os custos de tratamento do resíduo. O aumento de massa sobre o substrato foi monitorado com pesagens, primeiro de 5 minutos e depois a cada 10 minutos até o final da deposição. A Figura 23 mostra um gráfico com a variação das massas pesadas durante o período de monitoramento.

Figura 23 - Gráfico da variação de massa durante a eletrodeposição.

O Exp. 4E teve o maior ganho de massa nos primeiros 20 minutos, esse resultado demonstra o rápido aumento da massa depositada ao ser aplicado uma corrente alta em uma temperatura alta, que também favorece a remoção de níquel, como pode ser visto na Tabela 9. Seguindo a sequência do gráfico de ganho de massa, após o Exp. 4E tem-se o Exp. 2E, eletrodepositado com corrente alta e temperatura baixa, que apresentou remoção de 8,83% de Ni. O Exp. 1E foi o terceiro a apresentar maior ganho de massa, porém sua remoção de Ni (6,23%) ficou abaixo da remoção de Ni no Exp. C (8,625%), que possui massa depositada menor. Nos experimentos 1E e C a temperatura foi prioritário ao estabelecer a maior porcentagem de remoção do Exp. C. Isso mostra que a remoção de Ni tem relação com a massa depositada, porém a temperatura é um fator importante.

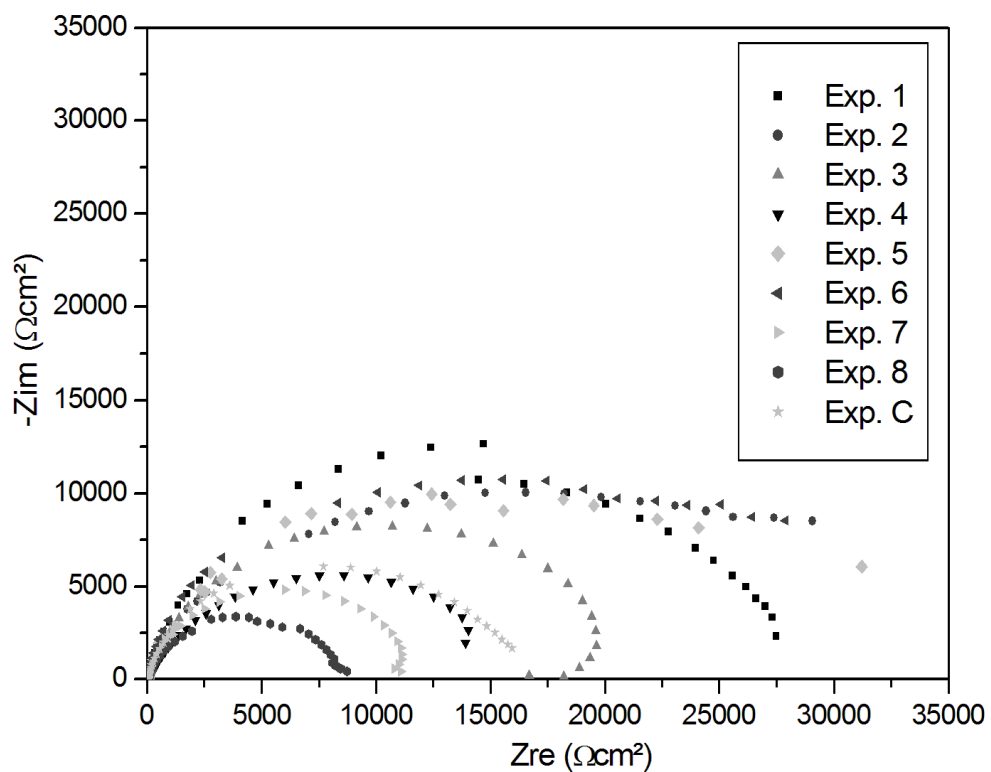
O estudo de Porto et al. (2017) com efluente real de galvanoplastia com adição de tungstênio para formar uma nova liga apresentou remoção de 36,78% em uma eletrodeposição com efluente de Ni similar ao utilizado neste trabalho. A alta taxa de remoção obtida pelos autores foi possível com um tempo de eletrodeposição de 300 minutos e a composição final do depósito apresentou baixa porcentagem de tungstênio. Apesar da baixa taxa de remoção do presente estudo foi priorizado a obtenção de uma liga com porcentagens de tungstênio acima de 20% e com alta resistência à corrosão, para uma possível aplicação comercial. Por isso, estipulou-se o tempo máximo de 50 minutos de eletrodeposição mesmo que isso possa ter

prejudicado a remoção de Ni do efluente.

5.5. Ensaios de Corrosão

O comportamento de corrosão das ligas Ni-Co-W foi avaliado utilizando-se primeiro a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) obtida em NaCl 0,1 M, com potencial versus circuito aberto (OCP). Cada amostra foi mantida em OCP durante 4 horas em temperatura ambiente, tempo suficiente para deixar o sistema em equilíbrio com a retenção de íons ou dipolos na interface metal solução. Nesse planejamento 2^3 os ensaios foram executados em uma amplitude de 10 mV e com as frequências iniciando em 10 KHz e finalizando em 0,5 mHz. A Figura 24 comparou todos os testes EIS realizados nas mesmas condições.

Figura 24- Diagramas de Nyquist obtidos para os experimentos de 1 ao 8 em meio corrosivo de 0,1 M de NaCl.



No planejamento 2^3 a resistência a corrosão foi independente das massas depositadas e sofreu expressiva influência da quantidade de trincas por área e da abertura dessas trincas. Superfícies sem rachaduras demonstram melhor resistência à corrosão, pois

dificultaram o contato do eletrólito com a superfície do cobre. De acordo com Kelly et al. (2002), revestimentos com poros e rachaduras podem interferir no processo de corrosão e levar a uma resposta capacitiva em baixas frequências. A Figura 24 mostra que o experimento 8, com menos picos cristalinos e grãos de 13 nm, teve o pior desempenho, e o experimento 6, cuja estrutura apresentou uma fase homogênea cfc e hc, mostrou um bom desempenho na resistência. Nos experimentos 2 e 6 além da ausência de rachaduras o alto teor de níquel pode ter contribuído para o aumento da resistência à corrosão (Baldessin et al. 2018). Embora os experimentos 1 e 5 apresentem rachaduras, os grãos maiores e as trincas mais estreitas propiciaram um bom desempenho na resistência à corrosão. Os experimentos eletrodepositados com 10 mA/cm² tiveram ótima resistência a corrosão, já os que foram executados em alta corrente e alta temperatura sofreram o pior desempenho devido à elevada quantidade de fissuras. Ao observar as Figuras 10 e 13, em que ambas as imagens têm a mesma área e amplificação, é possível notar que o experimento 8 demonstra mais fissuras por área do que o experimento 5, além de apresentar mais fissuras estas parecem ser mais largas no experimento 8. Pela escala da imagem as aberturas medidas por trincas foram de 0,6 µm no Exp. 5 e de 1,3 µm, mais que o dobro, no Exp. 8. No gráfico de Nyquist (Figura 24) o arco do experimento 5 foi maior que o do experimento 8. Ao correlacionar os parâmetros utilizados com os arcos da Figura 24, os revestimentos produzidos à 10 mA/cm² são mais resistentes à corrosão, possivelmente, devido ao menor stress interno e melhor rearranjo dos grãos.

Os gráficos de impedância da corrosão possuem um circuito capacitivo que indica um tempo constante para descrever o processo que ocorre na interface eletrodo/eletrólito, representado pela capacitância elétrica de camada dupla. O loop capacitivo nas experiências mostra que o revestimento não sofre danos, exceto no experimento 3 que iniciou um arco indutivo, indicando mudanças na reação de corrosão causada pelo produto de corrosão. Os semicírculos inacabados e o arco achatado são atribuídos ao processo de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Isso causa desvios do comportamento capacitivo ideal para loops capacitivos e pode ser devido a heterogeneidades na superfície em termos de morfologia ou uma distribuição de corrente não uniforme (Tsyntsaru 2016).

No método da extrapolação de Tafel as retas e todos os dados para o cálculo de R_p foram fornecidos pelo software do VersaStat 3. A resistência a polarização também foi feita pelo método de resistência a polarização linear para validar a resistência calculada e garantir que o sistema não sofreu com quedas ôhmicas. Os resultados da resistência a polarização linear

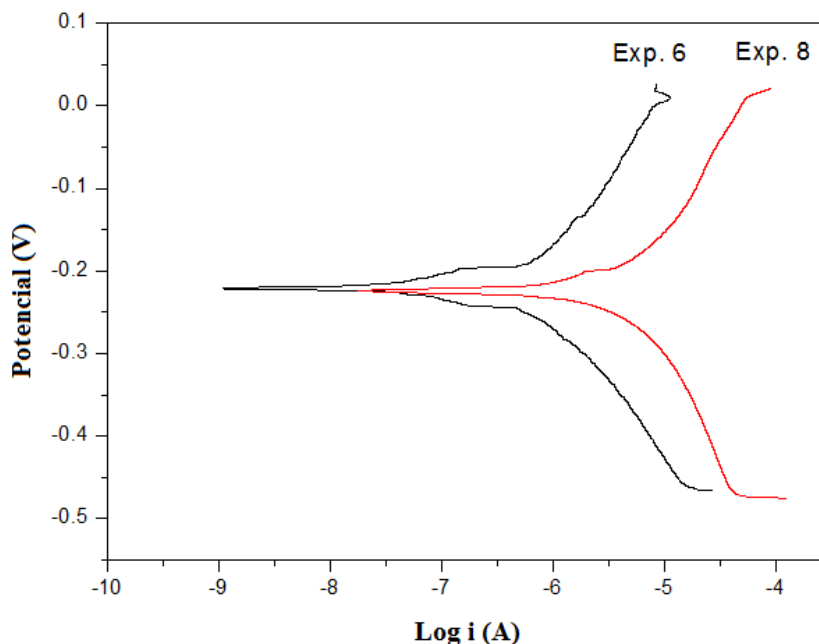
validaram as resistências calculadas, e todos os resultados corroboram com a espectroscopia de impedância da Figura 24. A Tabela 10 mostra o potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}), resistência à polarização (R_p), beta anódico ($b_{anódico}$) e beta catódico ($b_{catódico}$) para todos experimentos.

Tabela 10 - Dados dos testes de corrosão realizados para o planejamento 2³.

Exp.	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	$b_{anódico}$ (V)	$b_{catódico}$ (V)
1	-0,257214	1,624	30,35	0,262211	0,199742
2	-0,204168	1,239	38,11	0,236075	0,201159
3	-0,23049	2,676	15,39	0,151049	0,254164
4	-0,294204	2,846	16,27	0,165624	0,298652
5	-0,217204	1,761	41,92	0,428193	0,281338
6	-0,22163	0,840	52,25	0,222244	0,185131
7	-0,210623	3,825	16,94	0,370737	0,249322
8	-0,223985	6,030	9,28	0,238733	0,279472
C	-0,238619	3,334	16,73	0,256252	0,256872

Os ensaios de corrosão dos Exp. 3 e 7, ressaltaram que as ligas de Ni-Co-W depositadas em correntes mais altas têm pior desempenho na corrosão, mesmo com grãos menores. O valor da corrente de corrosão no experimento 6 foi menor dentre outros relatados na literatura da liga de Ni-Co-W e avaliados com o mesmo eletrólito suporte e os mesmos parâmetros de ensaio (Santana et al. 2007; Baldessin et al. 2018), representando uma melhoria nas características da liga de Ni-Co-W. Ainda pode ser destacado que neste planejamento 2³ ocorreu a associação entra a maior eficiência de corrente 74,12% com a menor corrente de corrosão 0,84 μA , que teve resistência de polarização de 52,25 $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$. Os revestimentos com melhor e pior resistência à corrosão foram traçados, conforme pode ser observado na Figura 25:

Figura 25 - Curvas potenciodinâmica de polarização para os Exp. 6, eletrodepositado a 10 mA/cm^2 e 80 °C, e o Exp. 8, eletrodepositado a 50 mA/cm^2 e 60 °C.

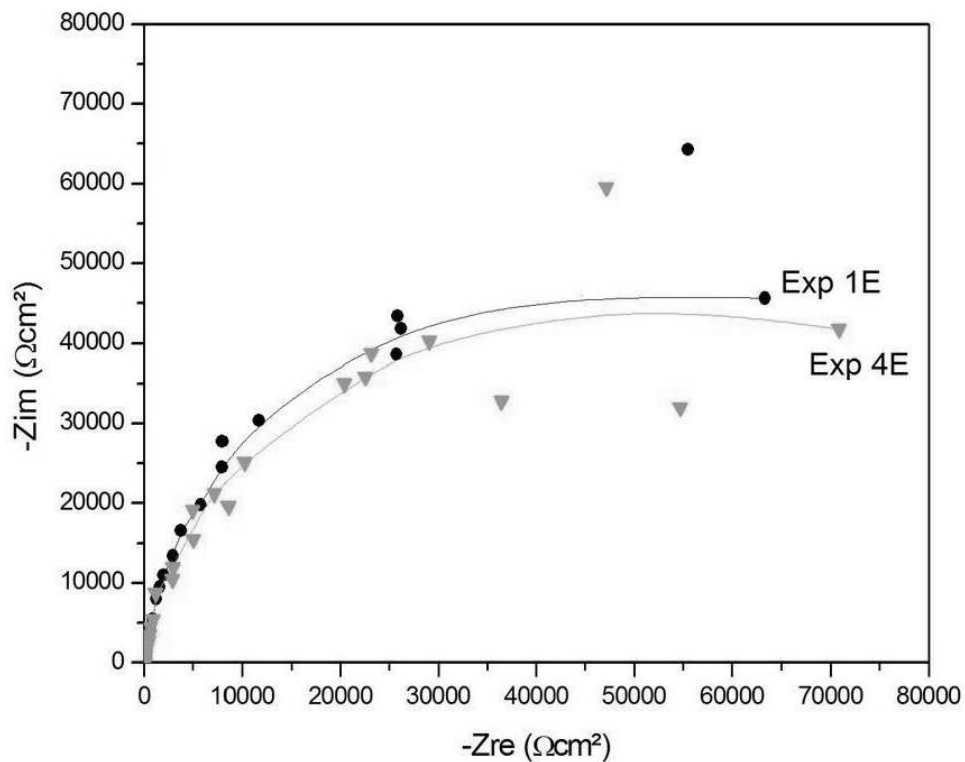


Em nenhuma das curvas de Tafel da liga de Ni-Co-W há característica de passivação da superfície. As curvas da Figura 25 mostram que o Exp. 8 está afastado do Exp. 6 e atingiu uma menor corrente de corrosão com os potenciais de corrosão muito próximos. O potencial de corrosão não variou muito entre os experimentos, todos permaneceram entre 200 mV e 300 mV, como foi apresentado na Tabela 10. É de conhecimento geral que a resistência à corrosão está diretamente correlacionada com a impedância de revestimento, e inversamente correlacionada com a densidade de corrente de corrosão (Wang et al. 2016). Os resultados apresentando nas Figuras 23 e 24 e na Tabela 10 medem qualitativamente e quantitativamente a resistência a corrosão do revestimento, e mostram que, o experimento 6 teve o maior arco capacitivo e foi identificado com a menor corrente de corrosão.

Nos ensaios de corrosão do planejamento 2², eletrodepositados a partir do efluente, tiveram que ser feitas modificações dos parâmetros para o ensaio de corrosão. Acredita-se que o método utilizado para a eletrodeposição das ligas desse planejamento tornou a superfície mais heterogênea, criando um meio mais resistivo, assim foi necessário manter a amostra em OCP durante 24 horas para a estabilização do potencial e utilizar um potencial com 20 mV de amplitude. Além do método proporcionar o aumento da resistência a corrosão, também houve aumento da rugosidade na morfologia das ligas, causada pelos grãos mais grosseiros depositados na corrente de 10 mA/cm². Devido ao aumento da rugosidade os ruídos durante a leitura da impedância aumentaram, como será observado nas Figuras 25, 26 e 27. Visto que o

ruído aumentava a medida em que eram coletados pontos em frequências mais baixas, optou-se por utilizar uma faixa com início em 10 KHz, finalizando em 1 mHz. A Figura 26 mostra o diagrama de Nyquits para os experimentos 1 e 4, que apresentaram a maior resistência a corrosão no planejamento.

Figura 26 - Diagrama de Nyquist dos Exp. 1 e 4 realizados em meio corrosivo de NaCl 0,1 M.

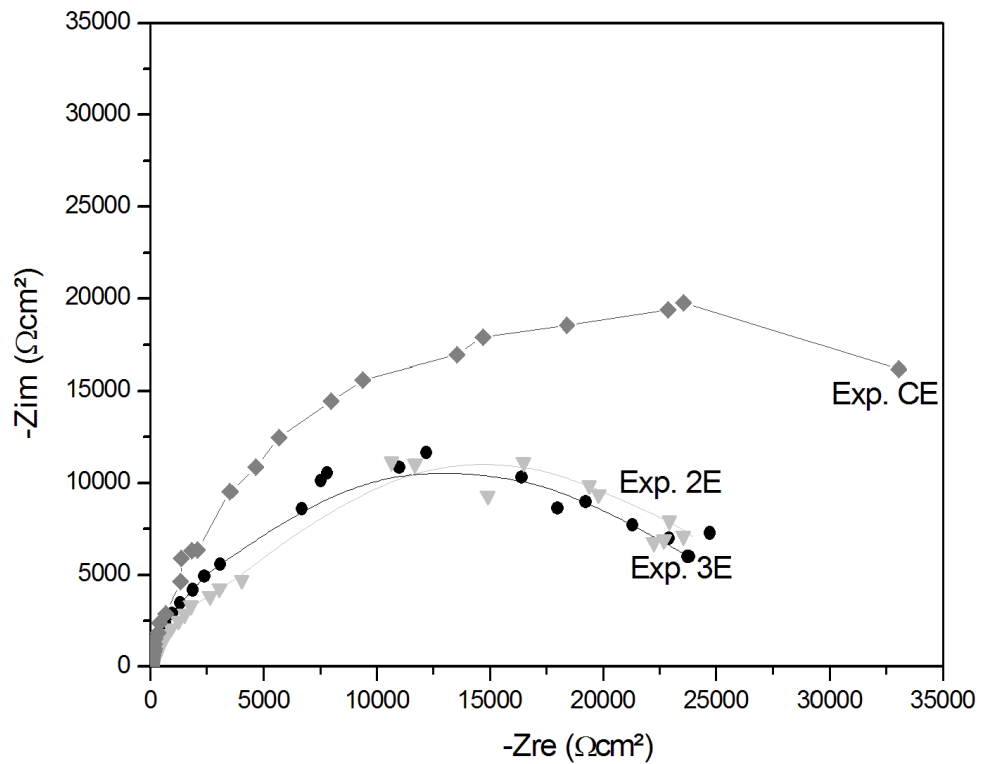


O Exp. 1E teve a maior eficiência de corrente das ligas eletrodepositadas, 86,89%, com o efluente, seus parâmetros de deposição foram densidade de corrente inicial de 15 mA/cm² e final de 10 mA/cm², em temperatura de 100 °C. Essa liga apresentou uma das menores massas depositadas e o maior tamanho de grão, 22,31 nm do planejamento 2², porém mesmo com apresentando a menor massa depositada e grãos mais grosseiros, o revestimento não formou trincas, possibilitando uma alta resistência a corrosão. Por outro lado, desempenho similar e igualmente satisfatório foi apresentado pelo Exp. 4E, depositado com densidade de corrente inicial de 55 mA/cm² e final de 10 mA/cm², em temperatura de 100 °C. Esse experimento teve boa eficiência de corrente 76,30%, a maior massa desse planejamento e grãos com tamanho médio de 18,02 nm, possibilitando criar uma barreira espessa que recobriu o substrato de forma

a prevenir o contato entre substrato e eletrólito. Os Exp. 1E e 4E foram depositados sob densidades de corrente inicialmente diferentes, que provocou variação da massa depositada e do tamanho do cristalito. Nos dois planejamentos analisados os revestimentos com granulometria mais fina tiveram menor resistência à polarização, segundo Rahsepar e Bahrololoom (2009) isso ocorreu devido à menor energia de ligação dos átomos de contorno dos grãos com menor número de coordenação. Entretanto, a variação no tamanho do cristalito não foi predominante para determinar a resistência a corrosão. De acordo com Farzaneh et al. (2011) os efeitos da orientação de grãos e da morfologia da superfície são superiores aos efeitos do tamanho do grão na resistência à corrosão.

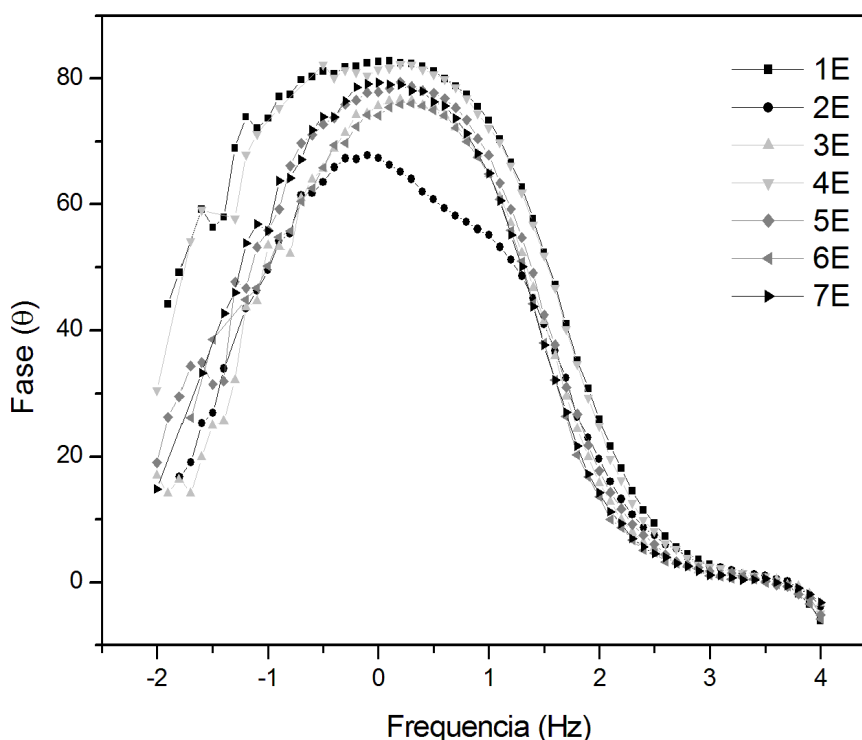
Os experimentos 2E e 3E, assim como o 1E e 4E, foram eletrodepositados sob a mesma temperatura e no experimento de maior corrente a massa depositada dobrou. Diferente dos outros experimentos, o Exp. 2E apresentou trincas e uma morfologia sem grãos definidos. Entretanto, mesmo com a presença das trincas sua resistência a corrosão ficou próxima ao do Exp. 3E que não teve trincas. A Figura 27 mostra o diagrama de Nyquist obtidos para os Exp. 2 e 3, em que é possível observar a semelhança entre seus arcos capacitivos:

Figura 27 - Diagrama de Nyquist dos Exp. 2E, 3E e um ponto central realizados em meio corrosivo de NaCl 0,1 M.



O ponto central do planejamento 2^2 também é apresentado na Figura 27 e teve resistências intermediárias. Apesar de ter sido feito uma adequação dos parâmetros para o ensaio de impedância, ainda foi observado muito ruído, devido a morfologia não homogênea da superfície do eletrodo. Uma comparação direta entre os gráficos de impedância pode ser analisada pela Figura 28,

Figura 28- Representação dos resultados de impedância com o gráfico de Bode.



Tanto os diagramas de Nyquist como o Bode da espectroscopia de impedância do planejamento 2² apresentaram distanciamento entre o pior resultado e os melhores resultados, o semicírculo de Nyquist. Todos os diagramas permaneceram com as mesmas configurações, não tendo ocorrido alterações dos mecanismos de resistência a corrosão devido a eletrodeposição em duas fases. Assim, mesmo havendo características morfológicas combinadas de duas correntes diferentes, o depósito formou uma camada única, e a interface metal/solução não alterou o mecanismo de corrosão. Apesar das camadas depositadas não induzirem a mudança de mecanismos de corrosão elas podem ter contribuído para formar uma superfície mais irregular que dificultou o contato do substrato com o eletrólito. Etminanfar e Sohi (2012) sugerem que em revestimentos multicamadas livres de rachaduras, a redução nos poros de interconexão e os limites de cristalitos descontínuos, diminuem a oportunidade de formação de vazios e podem ser os motivos da melhora na resistência à corrosão. Mesmo com irregularidades na superfície ainda assim os diagramas de Nyquist foram plausíveis e se complementaram os dados resultantes da extrapolação da reta de Tafel, como pode ser observado pelos dados apresentados na Tabela 11:

Tabela 11 - Dados dos testes de corrosão realizados para o planejamento 2².

Exp.	E _{corr} (V)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	b _{anódico} (V)	b _{catódico} (V)
1E	-0,16046	0,489	66,815	0,22829	0,112141
2E	-0,29059	3,915	14,240	0,25671	0,256212
3E	-0,287371	3,104	27,240	0,387051	0,390876
4E	-0,185468	0,324	159,446	0,307415	0,193824
5CE	-0,204618	1,265	57,449	0,455273	0,264118
6 CE	-0,237393	2,237	24,608	0,250521	0,255994
7 CE	-0,191411	0,908	54,456	0,245039	0,212223

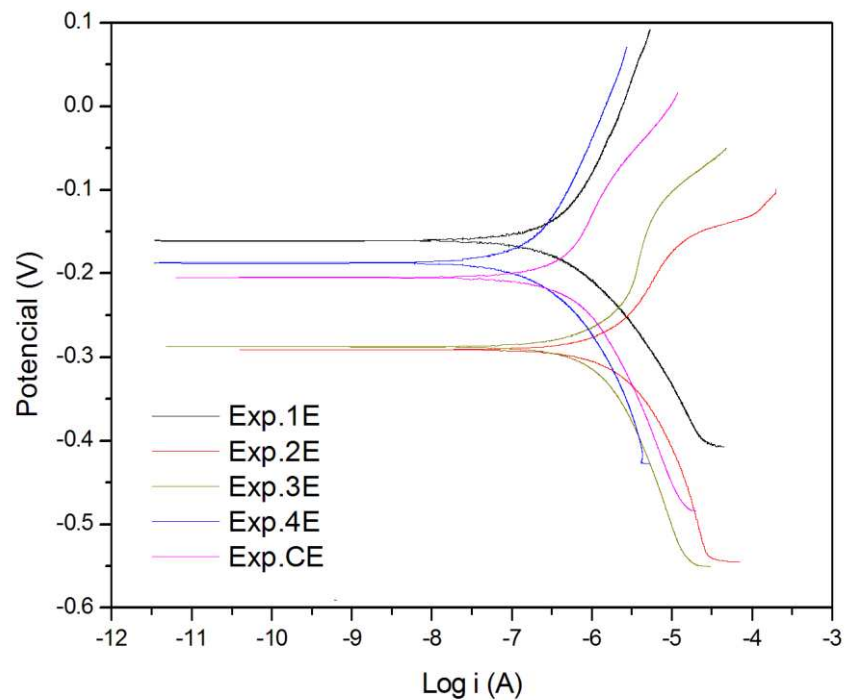
Na tabela acima os pontos centrais são os mesmos utilizados na validação do erro puro para o planejamento estatístico, porém nos testes de corrosão houve uma larga faixa de variação para os resultados de densidade de corrosão e potencial de corrosão. A variação ocorreu pois não é possível garantir que os defeitos de depósitos estão distribuídos igualmente, ainda assim todos os pontos centrais ficaram localizados no mesmo nível, entre os melhores e os piores resultados.

A menor corrente de corrosão foi 0,324 μA com potencial de corrosão de -0,185468 V e ocorreu no Exp. 4E, que teve eficiência catódica de 76,96%. Por outro lado, a maior corrente de corrosão e menor potencial de corrosão, respectivamente 3,915 μA e -0,29059 V, foram resultantes de Exp. 2E, cuja eficiência catódica de 62,09% foi a menor dentro deste planejamento experimental.

Foi observado na eletrodeposição em duas fases uma formação estrutural mais irregular do revestimento e ainda assim, houve uma associação direta entre a resistência a corrosão e o aumento da temperatura de eletrodeposição. Diferente do planejamento 2³, no planejamento 2² houve maior variação dos potenciais de corrosão, podendo ser observada uma maior dispersão das curvas de Tafel. A Figura 28 destaca as curvas de polarização, analisadas no método da extrapolação da reta de Tafel.

Figura 29 - Curvas potenciodinâmica de polarização para todos os experimentos do

planejamento 2² com o efluente.



Os experimentos do planejamento 2², tiveram boa resistência a corrosão com alta eficiência de corrente. No segundo planejamento trincas causadas pela ligação mecânica interfacial entre o filme e o substrato, que é acentuada pelo aumento da massa, puderam ser atenuadas com aplicação da corrente em duas fases e, conseqüentemente, produziu depósitos mais resistentes.

Os ensaios de corrosão deste estudo reforçam resultados também apresentado em outros estudos, em que não apenas a composição da liga como também a morfologia do revestimento desempenha um papel fundamental na proteção à corrosão (Farzaneh et al. 2011; Jinlong et al. 2016). O estudo da corrente aplicada foi importante e teve efeitos diretos sobre os resultados de corrosão, pois essa afetou as características morfológicas do material. No estudo de Conde et al. (2011) a variação da corrente resultou em ligas com uma estrutura globular mais densa e compacta em baixas correntes, tornando essa liga mais resistentes à corrosão devido à densidades de corrente na qual ela foi depositada.

6. CONCLUSÃO

O trabalho fez análises tanto individuais como do conjunto total das 18 amostras. Foi possível observar que é viável a utilização de banhos desativados para a produção de novas ligas, pois esses banhos produzem revestimentos de qualidade. Os parâmetros investigados mostraram que a densidade de corrente e a temperatura têm um papel importante na garantia de uma boa eficiência de corrente. A composição final pode ter sido mais influenciada por parâmetros fixos, pois os metais mantiveram-se constantes com média de $72,5 \pm 4\%$ de Ni, $8,4 \pm 3\%$ de Co e $18,8 \pm 2\%$ de W no planejamento com o banho sintético, e $65,5 \pm 5\%$ de Ni, $10,7 \pm 3\%$ de Co e $22,4 \pm 4\%$ de W no planejamento com o efluente.

A morfologia da superfície apresentou variações perceptíveis com os efeitos causados pela densidade de corrente e temperatura estabelecendo padrões na morfologia com maior ou menor definição dos grãos. No planejamento resultante do banho com o efluente todas as superfícies, exceto a do experimento que foi iniciado com maior corrente, não apresentaram trincas e tiveram uma demarcação dos grãos. Nas análises de morfologia a interação entre temperatura e densidade de corrente foi fundamental para produzir revestimentos sem trincas.

Nos dois planejamentos, a estrutura cristalográfica, assim como a morfologia, mostrou alguns padrões que definiram a posição do pico conforme a densidade de corrente e a temperatura aplicadas. As ligas obtidas foram, em sua maioria, uma mistura da estrutura hexagonal compacta e cúbica de face centrada, mostrando a sobreposição de características de Co, independentemente da baixa concentração desse elemento. No cálculo do tamanho dos grãos foi constatado que a redução do tamanho dos grãos ocorre em um sentido inverso ao do aumento da eficiência catódica, ou seja, grãos menores são favorecidos com altas densidades de corrente e baixas temperaturas.

Houve aumento da eficiência catódica nas eletrodeposições realizadas sob baixas densidades de corrente e altas temperaturas, e a recuperação de Ni do efluente foi muito baixa taxa, porém ainda assim foi possível observar a influência da temperatura no processo de remoção. A maior eficiência de corrente tem a vantagem de produzir depósitos usando a maior parte da carga aplicada, e este estudo evidenciou que a resistência à corrosão pode ser melhorada por parâmetros operacionais, e associado com melhor as eficiências de corrente. A diminuição da resistência a corrosão foi mais afetada por eletrodeposições com correntes mais altas no planejamento do banho sintético, já no banho com o efluente a resistência a corrosão

foi mais afetada nas menores temperaturas. A eletrodeposição em duas fases também favoreceu a resistência a corrosão, pois produziu revestimentos sem trincas e com poros desconectados. Dentre os dois planejamentos a menor densidade de corrente de corrosão foi $0,324 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ na liga eletrodepositada com densidades de corrente de $55 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, em temperatura de 100°C .

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

1. Produzir revestimentos sem trincas e posteriormente causar tensões para observar no DRX qual a resposta do material após sofrer stress.
2. Utilizando a técnica de aplicação de duas correntes em uma eletrodeposição, variar apenas a temperatura, em uma faixa de valores mais amplas, para comprovar a tendência de aumento de W com a temperatura.
3. Fazer testes de corrosão em outros meios corrosivos.

REFERÊNCIAS

- Ailor WH, King C V. 1973. Handbook on Corrosion Testing and Evaluation. *J Electrochem Soc* . 120(2):50C–51C. doi:10.1149/1.2403807.
- Allahyarzadeh MH, Aliofkhazraei M, Rouhaghdam ARS, Torabinejad V. 2017. Electrochemical tailoring of ternary Ni-W-Co(Al₂O₃) nanocomposite using pulse reverse technique. *J Alloys Compd*. 705:788–800. doi:10.1016/J.JALLCOM.2017.02.155.
- Altube A, Takenouti H, Beaunier L, Keddou M, Joiret S, Borensztajn S, Pillier F, Pierna A. 2003. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet–Co amorphous alloys. *Corros Sci*. 45(4):685–692. doi:10.1016/S0010-938X(02)00146-4.
- Andricacos PC, Arana C, Talib J, Dukovic J, Romankiw LT. 1989. Electrodeposition of Nickel-Iron Alloys I. Effect of Agitation. *J Electrochem Soc*. 136(5):1336. doi:10.1149/1.2096917.
- Argañaraz MPQ, Ribotta SB, Folquer ME, Zelaya E, Llorente C, Ramallo-López JM, Benítez G, Rubert A, Gassa LM, Vela ME, et al. 2012. The chemistry and structure of nickel–tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. *Electrochim Acta*. 72:87–93. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.163.
- Bahadormanesh B, Ghorbani M, Kordkolaei NL. 2017. Electrodeposition of nanocrystalline Zn/Ni multilayer coatings from single bath: Influences of deposition current densities and number of layers on characteristics of deposits. *Appl Surf Sci*. 404:101–109. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.251.
- Baldessin CF, de Moraes Nepel TC, de Almeida Neto AF. 2018. The influence of Ni and Co concentration in the electroplating bath on Ni-Co-W alloys properties. *Can J Chem Eng*. 96(6):1284–1289. doi:10.1002/cjce.23076.
- Bard AJ, Faulkner LR. 2001. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. 2nd ed. New York: JOHN WILEY & SONS, INC.
- Barna P., Adamik M. 1998. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*. 317(1–2):27–33. doi:10.1016/S0040-6090(97)00503-8.
- Belevskii SS, Cesiulis H, Tsyntaru NI, Dikusar AI. 2010. The role of mass transfer in the formation of the composition and structure of CoW coatings electrodeposited from citrate solutions. *Surf Eng Appl Electrochem*. 46(6):570–578. doi:10.3103/S1068375510060050.
- Benvenuti T, Rodrigues M, Arenzon A, Bernardes A, Zoppas-Ferreira J. 2015. Toxicity effects of nickel electroplating effluents treated by photoelectrooxidation in the industries of the Sinos River Basin. *Brazilian J Biol*. 75(2 suppl):17–24. doi:10.1590/1519-6984.1113.
- Brenner A. 1963. Electrodeposition of Alloys: PRINCIPLES and PRACTICE. In: *Electrodeposition of Alloys*. Elsevier. p. ii.
- Chen G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep Purif Technol*. 38(1):11–41. doi:10.1016/J.SEPPUR.2003.10.006.
- Chopra KL. 1969. *Thin Film Phenomena*. 1st ed. McGraw-Hill.
- CLARK WE, LIETZKE MH. 1952. The Mechanism of the Tungsten Alloy Plating Process. *J Electrochem Soc*.:245–249. doi:10.1149/1.2779712.
- Conde A, Arenas MA, de Damborenea JJ. 2011. Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corros Sci*. 53(4):1489–1497. doi:10.1016/j.corsci.2011.01.021.
- Coutsouradis D, Davin A, Lamberigts M. 1987. Cobalt-based superalloys for applications in gas turbines. *Mater Sci Eng*. 88(C):11–19. doi:10.1016/0025-5416(87)90061-9.

- Davis GL, Gentry CHR. 1956. The electrodeposition of tungsten. *Metallurgia*. 53(1):3.
- Dean SW, Papavinasam S, Berke N, Brossia S, Dean SW. 2007. Development of Electrochemical Standards for Corrosion Testing. *J ASTM Int*. 4(9):101198. doi:10.1520/JAI101198.
- Dedavid BA, Gomes CI, Machado G. 2007. Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. *Dados Int Cat na Publicação*.:60. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- Donten M. 1999. Bulk and surface composition, amorphous structure, and thermocrystallization of electrodeposited alloys of tungsten with iron, nickel, and cobalt. *J Solid State Electrochem*. 3(2):87–96. doi:10.1007/s100080050133.
- Ebrahimi F, Ahmed Z. 2003. The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel. *J Appl Electrochem*. 33(8):733–739. doi:10.1023/A:1025049802635.
- Eddy M, Metcalf E, Eddy H. 2003. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th ed. Boston: McGraw-Hill.
- Elias L, Chitharanjan Hegde A. 2015. Electrodeposition of laminar coatings of Ni-W alloy and their corrosion behaviour. *Surf Coatings Technol*. 283:61–69. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.10.025.
- Eliaz N, Sridhar TM, Gileadi E. 2005. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Electrochim Acta*. 50(14):2893–2904. doi:10.1016/j.electacta.2004.11.038.
- Etminanfar MR, Heydarzadeh Sohi M. 2012. Corrosion resistance of multilayer coatings of nanolayered Cr/Ni electrodeposited from Cr(III)–Ni(II) bath. *Thin Solid Films*. 520(16):5322–5327. doi:10.1016/J.TSF.2012.03.127.
- Farzaneh MA, Zamanzad-Ghavidel MR, Raeissi K, Golozar MA, Saatchi A, Kabi S. 2011. Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings. *Appl Surf Sci*. 257(13):5919–5926. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.008.
- Fu F, Wang Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage*. 92(3):407–418. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- Gabe DR. 1997. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. *J Appl Electrochem*. 27(8):908–915. doi:https://doi.org/10.1023/A:1018497401365.
- Gavrila M, Millet JP, Mazille H, Marchandise D, Cuntz JM. 2000. Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surf Coatings Technol*. 123(2–3):164–172. doi:10.1016/S0257-8972(99)00455-7.
- Ghaferi Z, Sharafi S, Bahrololoom ME. 2015. Effect of current density and bath composition on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited FeCoW alloy. *Appl Surf Sci*. 355:766–773. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.083.
- Gómez E, Vallés E. 2002. Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition. *J Appl Electrochem*. 32(6):693–700. doi:10.1023/A:1020194532136.
- Grabchikov SS, Potuzhnaya OI, Sosnovskaya LB, Sheleg MU. 2009. Microstructure of amorphous electrodeposited Co-Ni-W films. *Russ Metall*. 2009(2):164–171. doi:10.1134/S0036029509020116.
- Hanafi I, Daud AR, Radiman S. 2017. Potentiostatic Electrodeposition of Co-Ni-Fe Alloy Particles Thin Film in a Sulfate Medium. *Port Electrochim Acta*. 35(6):1–12. doi:10.4152/pea.201701001.
- Holt ML, Vaaler LE. 1948. Electrolytic Reduction of Aqueous Tungstate Solutions. *J*

- Electrochem Soc. 94(2):50. doi:10.1149/1.2773824.
- Ibrahim MAM, Abd El Rehim SS, Moussa SO. 2003. Electrodeposition of noncrystalline cobalt-tungsten alloys from citrate electrolytes. *J Appl Electrochem.* doi:10.1023/A:1024916903544.
- Jeffrey MI, Choo WL, Breuer PL. 2000. The effect of additives and impurities on the cobalt electrowinning process. *Miner Eng.* 13(12):1231–1241. doi:10.1016/S0892-6875(00)00107-2.
- Jinlong L, Tongxiang L, Chen W. 2016. Effect of electrodeposition temperature on grain orientation and corrosion resistance of nanocrystalline pure nickel. *J Solid State Chem.* 240:109–114. doi:10.1016/j.jssc.2016.05.025.
- Karimpoor AA, Erb U, Aust KT, Palumbo G. 2003. High strength nanocrystalline cobalt with high tensile ductility. *Scr Mater.* 49(7):651–656. doi:10.1016/S1359-6462(03)00397-X.
- Karslioglu R, Akbulut H. 2015. Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel–cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition. *Appl Surf Sci.* 353:615–627. doi:10.1016/J.APSUSC.2015.06.161.
- Kelly A, Knowles KM. 2012. *Crystallography and Crystal Defects: Second Edition.*
- Kelly RG, Scully JR, Shoesmith D, Buchheit RG. 2002. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering.* CRC Press (Corrosion Technology).
- Kirchheim R. 1988. Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals. *Prog Mater Sci.* 32(4):261–325. doi:10.1016/0079-6425(88)90010-2.
- Królikowski A, Płońska E, Ostrowski A, Donten M, Stojek Z. 2009. Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel--tungsten alloys. *J Solid State Electrochem.* 13(2):263–275. doi:10.1007/s10008-008-0712-2.
- Li DY, Szpunar JA. 1997. A Monte Carlo simulation approach to the texture formation during electrodeposition—II. Simulation and experiment. *Electrochim Acta.* 42(1):47–60. doi:10.1016/0013-4686(96)00158-2.
- Li H, Ebrahimi F. 2003. Synthesis and characterization of electrodeposited nanocrystalline nickel–iron alloys. *Mater Sci Eng A.* 347(1–2):93–101. doi:10.1016/S0921-5093(02)00586-5.
- Li Y, Jiang H, Huang W, Tian H. 2008. Effects of peak current density on the mechanical properties of nanocrystalline Ni–Co alloys produced by pulse electrodeposition. *Appl Surf Sci.* 254(21):6865–6869. doi:10.1016/j.apsusc.2008.04.087.
- Low CTJ, Wills RGA, Walsh FC. 2006. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surf Coatings Technol.* 201(1–2):371–383. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.123.
- Lupi C, Dell’Era A, Pasquali M. 2017. Effectiveness of sodium citrate on electrodeposition process of Ni Co W alloys for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy.* 42(48):28766–28776. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.09.139.
- McCrea JL, Palumbo G, Hibbard GD, Erb U. 2003. Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys. *Rev Adv Mater Sci.* 5(3):252–258.
- Mizushima I, Tang PT, Hansen HN, Somers MAJ. 2006. Residual stress in Ni–W electrodeposits. *Electrochim Acta.* 51(27):6128–6134. doi:10.1016/j.electacta.2005.11.053.
- Natter H, Hempelmann R. 1996. Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: The effects of organic additives, bath temperature, and pH. *J Phys Chem.* 100(50):19525–19532. doi:10.1021/jp9617837.
- Njau K., Woude M v., Visser G., Janssen LJ. 2000. Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater. *Chem Eng J.* 79(3):187–195. doi:10.1016/S1385-

- 8947(00)00210-2.
- Ohba M, Panossian ZPP-SP. 2003. Estudo da eletrodeposição do zinco, do cobalto e da eletrodeposição simultânea do zinco/cobalto através de curvas de polarização.
- Parente MM V, Mattos OR, Diâaz SL, Neto PL, Miranda FJF. 2001. Electrochemical characterization of Ni \pm P and Ni \pm Co \pm P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition. *J Appl Electrochem.*:677–683.
- Perry AJ, Sue JA, Martin PJ. 1996. Practical measurement of the residual stress in coatings. *Surf Coatings Technol.* 81(1):17–28. doi:10.1016/0257-8972(95)02531-6.
- Péter L, Pádár J, Tóth-Kádár E, Cziráki Á, Sóki P, Pogány L, Bakonyi I. 2007. Electrodeposition of Co-Ni-Cu/Cu multilayers. 1. Composition, structure and magnetotransport properties. *Electrochim Acta.* 52(11):3813–3821. doi:10.1016/j.electacta.2006.10.058.
- Podlaha EJ. 1997. Induced Codeposition. III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt, and Iron. *J Electrochem Soc.* 144(5):1672. doi:10.1149/1.1837658.
- Podlaha EJ, Landolt D. 1996. Induced codeposition .2. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys. *J Electrochem Soc.* 143(3):893–899. doi:10.1149/1.1836554.
- Portela, D G ; Almeida Neto AF de. 2017. Eletrodeposição anômala da liga Ni-Co-W usando banho concentrado de níquel. In: Anais do Congresso Brasileiro De Sistemas Particulados (ENEMP), 2017, Maringá. Campinas.
- Porto MB, Alvim LB, de Almeida Neto AF. 2017. Nickel removal from wastewater by induced co-deposition using tungsten to formation of metallic alloys. *J Clean Prod.* 142:3293–3299. doi:10.1016/j.jclepro.2016.10.140.
- Qiao X, Li H, Zhao W, Li D. 2013. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. *Electrochim Acta.* 89:771–777. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.006.
- Rahsepar M, Bahrololoom ME. 2009. Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy. *Corros Sci.* 51(11):2537–2543. doi:10.1016/J.CORSCI.2009.06.030.
- Rashidi AM, Amadeh A. 2008. The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surf Coatings Technol.* 202(16):3772–3776. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.01.018.
- Sakita AMP, Passamani EC, Kumar H, Cornejo DR, Fugivara CS, Noce RD, Benedetti A V. 2013. Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys. *Mater Chem Phys.* 141(1):576–581. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.05.066.
- Santana RAC, Campos ARN, Medeiros EA, Oliveira ALM, Silva LMF, Prasad S. 2007. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy. *J Mater Sci.* doi:10.1007/s10853-007-1931-0.
- SESI-SP. 2007. Manual de segurança e saúde no trabalho indústria galvânica.
- Sibila JP. 1988. A guide to materials characterization and chemical analysis. 2 ed. Nova York: VCH Publishers.
- Singh VB. 1980. Studies on Electrodeposition of Nickel-Cobalt-Tungsten Alloys. *J Electrochem Soc.* 127(3):590. doi:10.1149/1.2129717.
- Sohi MH, Jalali M. 2003. Study of the corrosion properties of zinc-nickel alloy electrodeposits before and after chromating. *J Mater Process Technol.* 138(1–3):63–66. doi:10.1016/S0924-0136(03)00050-5.

- Sridhar TM, Eliaz N, Gileadi E. 2005. Electroplating of Ni₄W. *Electrochem Solid-State Lett.* 8(3):C58. doi:10.1149/1.1857114.
- Talbot DEJ, Talbot JDR. 2018. *Corrosion Science and Technology*. 3rd Editio. Boca Raton: CRC Press.
- Tian L, Xu J, Qiang C. 2011. The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni-Co films. *Appl Surf Sci.* 257(10):4689–4694. doi:10.1016/j.apsusc.2010.12.123.
- Ticianelli, Edson A.; Gonzalez ER. 1998. *Eletroquímica Princípios e Aplicações*. São Paulo: EDUSP.
- Tsyntaru N. 2016. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys and their application for surface engineering. *Russ J Electrochem.* 52(11):1041–1047. doi:10.1134/S1023193516110136.
- Tsyntaru N, Cesiulis H, Donten M, Sort J, Pellicer E, Podlaha-Murphy EJ. 2012. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surf Eng Appl Electrochem.* 48(6):491–520. doi:10.3103/S1068375512060038.
- Tsyntaru N, Cesiulis H, Pellicer E, Celis J-P, Sort J. 2013. Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt–tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies. *Electrochim Acta.* 104:94–103. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2013.04.022.
- Vernickaite E, Tsyntaru N, Cesiulis H. 2016. Electrochemical co-deposition of tungsten with cobalt and copper: Peculiarities of binary and ternary alloys coatings formation. *Surf Coatings Technol.* 307:1341–1349. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.07.025.
- Wang L, Gao Y, Xu T, Xue Q. 2006. A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure. *Mater Chem Phys.* 99(1):96–103. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.10.014.
- Wang S, Zeng C, Ling Y, Wang J, Xu G. 2016. Phase transformations and electrochemical characterizations of electrodeposited amorphous Fe–W coatings. *Surf Coatings Technol.* 286:36–41. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2015.12.011.
- Wasekar NP, Haridoss P, Seshadri SK, Sundararajan G. 2016. Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surf Coatings Technol.* 291:130–140. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.02.024.
- West JM. 1965. *Electrodeposition and corrosion processes*. Van Nostrand.
- Weston DP, Shipway PH, Harris SJ, Cheng MK. 2009. Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt–tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium. *Wear.* 267(5–8):934–943. doi:10.1016/j.wear.2009.01.006.
- Wolyne S. 2003. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EDUSP.
- Wu BYC, Ferreira PJ, Schuh CA. 2005. Nanostructured Ni-Co alloys with tailorable grain size and twin density. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 36(7):1927–1936. doi:10.1007/s11661-005-0056-9.
- Younes O, Zhu L, Rosenberg Y, Shacham-Diamand Y, Gileadi E. 2001. Electroplating of Amorphous Thin Films of Tungsten/Nickel Alloys. *Langmuir.* 17(26):8270–8275. doi:10.1021/la010660x.

ANEXOS

A.1 Planejamentos Fatoriais Preliminares

O planejamento fatorial apresentado neste trabalho foi aperfeiçoado a partir de planejamentos preliminares em que os parâmetros foram avaliados conforme sua resposta de eficiência catódica.

Tabela A.T.1 - Planejamento fatorial completo 2^3 variando temperatura, densidade de corrente e rotação, com pH 3,0; 0,55 M de Ni; 0,17 M de Co e 0,043 de W.

Ensaio	T (°C)	I (mA/cm ²)	Rotação (rpm)	Massa (g)	Eficiência
P1	30	10	15	0,0075	3,49%
P2	30	10	35	0,0073	7,68%
P3	60	10	15	0,0217	16,71%
P4	60	10	35	0,0145	11,52%
P5	30	50	15	0,1948	41,72%
P6	30	50	35	0,1908	42,01%
P7	60	50	15	0,1806	38,97%
P8	60	50	35	0,1482	31,87%
P9	45	30	25	0,0841	30,47%
P10	45	30	25	0,0848	30,74%
P11	45	30	25	0,0743	26,92%
P12	45	30	25	0,079	28,57%
P13	45	30	25	0,0715	25,76%

O primeiro banho realizado tinha concentrações maiores de todos os metais, os reagentes utilizados na estabilização do banho se mantiveram os mesmos citrato de amônia sulfato de amônia e borax. As concentrações desses reagentes de estabilização também se mantiveram, exceto do citrato de amônio que foi utilizado na concentração de 0,2 M. Neste primeiro planejamento o pH do banho não era corrigido, porém o pH ácido diminuía a disponibilidade de níquel na eletrodeposição e causava a codeposição anômala.

A fim de melhorar as eficiências e garantir a adequada quantidade inicial de níquel adicionada no banho um segundo planejamento fatorial fracionário foi montado usados 4 parâmetros: temperatura, densidade de corrente, rotação e concentração de Ni.

Tabela A.T.2 - Planejamento fracionário 2 variando temperatura, densidade de corrente e rotação, com pH 3,0.

Ensaio	T (°C)	I (mA/cm ²)	Rotação (rpm)	Concentração de Ni;Co;W (M)	Massa (g)	Eficiência
PF1	50	50	10	0,1; 0,01; 0,01	0,0423	3,80%
PF2	70	50	10	0,3; 0,03; 0,03	0,1827	16,43%
PF3	50	50	14	0,3; 0,03; 0,03	0,1347	12,35%
PF4	70	50	14	0,1; 0,01; 0,01	0,057	5,12%
PF5	50	80	10	0,3; 0,03; 0,03	0,2418	13,60%
PF6	70	80	10	0,1; 0,01; 0,01	0,081	4,55%
PF7	50	80	14	0,1; 0,01; 0,01	0,0769	4,32%
PF8	70	80	14	0,3; 0,03; 0,03	0,3212	18,00%
PF9	60	65	12	0,2; 0,02; 0,02	0,1468	13,05%

Após o planejamento fracionário um novo com faixas maiores de temperatura e rotação foi executado.

Tabela A.T.3 - Planejamento fatorial completo 2³ e otimização dos parâmetros variando temperatura, densidade de corrente e rotação, com pH 7,0; 0,3 M de Ni; 0,01 M de Co e 0,03 de W.

Ensaio	T (°C)	I (mA/cm ²)	Rotação (rpm)	Massa (g)	Eficiência
1P	40	50	10	0,285	52,42%
2P	40	80	10	0,3629	41,72%
3P	40	50	20	0,2295	42,21%
4P	40	80	20	0,357	41,04%
5P	60	50	10	0,2901	53,35%
6P	60	80	10	0,4142	47,61%
7P	60	50	20	0,2658	48,89%
8P	60	80	20	0,4379	50,33%
9P	50	65	15	0,3356	47,48%
10P	50	65	15	0,3278	46,38%
11P	50	65	15	0,3338	47,23%
*Δ+1	60	44	6	0,2623	54,82%
*Δ+2	70	23	1	0,1612	64,45%
*Δ+3	70	23	12	0,177	70,77%

Δ é o incremento utilizado na otimização

A.2 Cálculo do Tamanho do Grão

Tabela A.T.4 - Parâmetros e seus valores utilizados no cálculo do tamanho do grão para as ligas eletrodepositadas com o banho sintético no planejamento 2³.

Exp.	Pico	λ	β (FWHM)	θ_c	d (nm)	Média (nm)
1 e 5 (60°C 10mA/cm ²)	1,0-1,0	0,154056	0,75	21,20	11,37	23,65
	1,1,1	0,154056	0,75	22,25	11,45	
	2,0,0	0,154056	0,25	25,90	35,34	
	2,2,0	0,154056	0,25	37,20	39,91	
	1,1,-2,0	0,154056	0,5	38,00	20,17	
2 e 6 (80°C 10mA/cm ²)	1,1,1	0,154056	0,60	22,25	14,31	28,04
	2,0,0	0,154056	0,25	25,90	35,34	
	2,2,0	0,154056	0,20	37,20	49,89	
	1,1,-2,0	0,154056	0,80	38,00	12,61	
3 e 7 (60°C 50mA/cm ²)	1,0-1,0	0,154056	1,00	21,20	8,53	12,43
	1,1,1	0,154056	1,00	22,25	8,59	
	1,1,-2,0	0,154056	0,50	38,00	20,17	
4 e 8 (80°C 50mA/cm ²)	1,0-1,0	0,154056	0,75	21,20	11,37	13,38
	1,1,1	0,154056	1,00	22,25	8,59	
	1,1,-2,0	0,154056	0,50	38,00	20,17	
9C (70°C 30mA/cm ²)	1,0-1,0	0,154056	0,65	21,20	13,12	14,71
	1,1,1	0,154056	1	22,25	8,59	
	1,1,-2,0	0,154056	0,45	38,00	22,41	

Tabela A.T.5 - Parâmetros e seus valores utilizados no cálculo do tamanho do grão para as ligas eletrodepositadas com o banho com o efluente no planejamento 2².

Exp.	Pico	λ	β (FWHM)	θ_c	d (nm)	Média (nm)
1E (100°C 15mA/cm ²)	1,1,1	0,154056	0,75	22,25	11,45	22,31
	2,0,0	0,154056	0,50	25,90	17,67	
	2,2,0	0,154056	0,25	37,25	39,94	
	1,1,-2,0	0,154056	0,50	38,00	20,17	
2E (60°C 55mA/cm ²)	1,0-1,0	0,154056	0,68	21,00	12,52	13,84
	1,1,1	0,154056	0,90	22,13	9,53	
	2,0,0	0,154056	1,00	25,90	8,84	

	2,2,0	0,154056	0,50	37,20	19,96	
	1,1,-2,0	0,154056	0,55	38,00	18,34	
	1,1,1	0,154056	0,80	22,25	10,73	
3E (60°C 15mA/cm ²)	2,0,0	0,154056	0,55	25,90	16,06	20,87
	2,2,0	0,154056	0,25	37,10	39,86	
	1,1,-2,0	0,154056	0,60	38,00	16,81	
	1,1,1	0,154056	0,60	22,25	14,31	
4E (100°C 55mA/cm ²)	2,0,0	0,154056	0,50	25,90	17,67	18,02
	2,2,0	0,154056	0,50	37,25	19,97	
	1,1,-2,0	0,154056	0,50	37,90	20,15	
	1,1,1	0,154056	0,65	22,10	13,20	
5CE (80°C 35mA/cm ²)	2,0,0	0,154056	0,80	25,90	11,04	19,40
	2,2,0	0,154056	0,30	37,10	33,22	
	1,1,-2,0	0,154056	0,50	37,90	20,15	