



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CÍCERO ROMERIO PEREIRA DA SILVA

**VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Ni-W EM FUNÇÃO DE  
PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO**

Campina Grande - PB

2024

CÍCERO ROMERIO PEREIRA DA SILVA

**VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Ni-W EM FUNÇÃO DE  
PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos  
Linha de Pesquisa: Fenômenos de Superfície e Reações

Orientadora: Profa. Dra. Ana Regina Nascimento Campos  
Coorientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Campina Grande - PB

2024

S586g

Silva, Cícero Romerio Pereira da.

Varição da composição química da liga Ni-W em função de parâmetros utilizados no processo de eletrodeposição / Cícero Romerio Pereira da Silva. – Campina Grande, 2024.

89 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

"Orientação: Profa. Dra. Ana Regina Nascimento Campos, Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana".

Referências.

1. Desenvolvimento de Processos Químicos. 2. Fenômenos de Superfície e Reações. 3. Eletrodeposição. 4. Avaliação de Propriedades de Ligas Níquel-tungstênio. 5. Corrosão. 6. Complexos Solúveis. I. Campos, Ana Regina Nascimento. II. Santana, Renato Alexandre Costa de. III. Título.

CDU 66.02(043)

CÍCERO ROMERIO PEREIRA DA SILVA

## VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA Ni-W EM FUNÇÃO DE PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 25 de março de 2024.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 ANA REGINA NASCIMENTO CAMPOS  
Data: 26/04/2024 09:40:10-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Profa. Dra. Ana Regina Nascimento Campos

Orientadora – UFCG

Documento assinado digitalmente  
 RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA  
Data: 26/04/2024 08:31:28-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Coorientador – UFCG

Documento assinado digitalmente  
 JOSE JAILSON NICACIO ALVES  
Data: 26/04/2024 11:31:09-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Examinador interno – UFCG

Documento assinado digitalmente  
 JOSIANE DANTAS COSTA  
Data: 26/04/2024 14:09:47-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Profa. Dra. Josiane Dantas Costa

Examinadora externa – UFCG

*A Deus pela graça concedida, e à minha  
família, especialmente aos meus pais,  
Cícero e Rosilene, por todo apoio e  
incentivo.*

## AGRADECIMENTOS

“Não a nós, Senhor, nenhuma glória para nós, mas sim ao teu nome, por teu amor e por tua fidelidade!” (Salmos 115:1).

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela graça, pela providência, por toda capacitação, fortalecimento, sabedoria e inteligência.

À minha família, especialmente meus pais, Cícero Bertulino e Rosilene Pereira e minha irmã Rosimeri Pereira, pelo amor, carinho e por todo apoio e incentivo. Amo Vocês!

À minha namorada Luana Duarte, pelo amor, carinho, por todo apoio e incentivo.

Aos meus irmãos e irmãs em Cristo da Ação Evangélica (ACEV Curral Velho), por todo apoio, tanto físico como espiritual. Sou grato a Deus por todos vocês que fazem parte da minha vida.

À pós-doutoranda Josiane Costa, por todo apoio, ensinamentos, sugestões e por toda paciência no esclarecimento de dúvidas a respeito da pesquisa.

À Evelyn Louise, Moises Inocêncio e Arthur Filgueira, por toda ajuda e suporte (principalmente na realização dos experimentos), pelos ensinamentos e pela amizade. À toda equipe do Laboratório de Eletroquímica de Metais (LEMet) da UAEM da UFCG.

À minha amiga Évany Silva, pelo apoio na convivência, pelo incentivo aos estudos, pelo companheirismo, realização de experimentos. Agradeço por toda ajuda.

À Fernando Macedo e Alison Oliveira, pela ajuda com a caracterização da morfologia estrutural dos revestimentos. Agradeço também a toda equipe do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC), do CES/UFCG.

Aos meus amigos professores, todo corpo de profissionais e alunos da ECI. Coronel Zuza Lacerda, por todo apoio, incentivo e compreensão.

Aos meus orientadores: profa. Ana Regina e prof. Renato Santana, pela orientação, apoio e incentivo ao longo desse processo. Vocês foram fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao prof. José Jailson e à Dra. Josiane Costa, por aceitarem o meu convite para compor a banca examinadora desse trabalho e por todas as sugestões para o seu enriquecimento.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da UAEM da UFCG.

A todos os professores do PPGEQ que, de alguma forma, contribuíram juntamente para minha formação.

À CAPES pelo apoio financeiro. Sua contribuição foi fundamental para viabilizar este trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que me apoiaram e torceram por mim ao longo desse processo contribuindo para meu crescimento pessoal e profissional.

Meu sincero muito obrigado.

*“O temor do Senhor é o princípio da sabedoria,  
e o conhecimento do Santo é entendimento.”*

*Provérbios 9.10*

## RESUMO

Neste trabalho revestimentos de Ni-W foram fabricados por eletrodeposição, seguindo um planejamento fatorial composto central  $2^2$  com dois pontos centrais e dois pontos axiais, totalizando 10 experimentos. O planejamento foi utilizado para avaliar a influência dos parâmetros de eletrodeposição (densidade de corrente e pH) na composição química dos revestimentos. Todas as amostras foram caracterizadas quanto a morfologia através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, e quanto a resistência a corrosão através das técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados indicaram que os revestimentos obtidos eram amorfos independente do teor de W, e que, além disso, em baixas densidades de corrente e pH ácido são ricos em W (28 a 31 at.%), apresentam microtrincas e são menos resistentes à corrosão. Já os revestimentos obtidos em pH alcalino e altas densidades de corrente apresentam teores médios de W (11 a 19 at.%), morfologia lisa e homogênea e são mais resistentes à corrosão.

**Palavras-chave:** níquel-tungstênio, corrosão, complexos solúveis.

## ABSTRACT

In this work, Ni-W coatings were manufactured by electrodeposition, following a 2<sup>2</sup> central composite factorial design with two central points and two axial points, totaling 10 experiments. The design was used to evaluate the influence of electrodeposition parameters (current density and pH) on the chemical composition of the coatings. All samples were characterized in terms of morphology using scanning electron microscopy and X-ray diffraction, and corrosion resistance using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques. The results indicated that the coatings obtained were amorphous regardless of the W content, and that, in addition, at low current densities and acidic pH are rich in W (28 to 31 at.%), present microcracks, and are less corrosion-resistant. The coatings obtained at alkaline pH and high current densities have average W contents (11 to 19 at.%), smooth and homogeneous morphology, and are more corrosion-resistant.

**Keywords:** nickel-tungsten, corrosion, soluble complexes.

## LISTA DE QUADROS

|  |    |
|--|----|
| <b>Quadro 1.</b> Componentes fundamentais de uma solução eletrolítica e suas funções específicas ..... | 30 |
| <b>Quadro 2.</b> Classificação dos mecanismos para os processos corrosivos .....                       | 34 |
| <b>Quadro 3.</b> Métodos de proteção a corrosão em relação ao meio corrosivo .....                     | 37 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1.</b> Composição química da solução eletrolítica .....   | 50 |
| <b>Tabela 2.</b> Valores reais e codificados do planejamento fatorial experimental .....  | 51 |
| <b>Tabela 3.</b> Níveis reais e codificados do planejamento fatorial composto central $2^2$ e os resultados de composição química e eficiência de corrente.....                       | 56 |
| <b>Tabela 4.</b> Resultados da análise de variância (ANOVA) para os teores de Ni e W nos revestimentos .....  | 57 |
| <b>Tabela 5.</b> Níveis reais e codificados do planejamento fatorial composto central $2^2$ e os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Polarização Potenciodinâmica. .... | 72 |
| <b>Tabela 6.</b> Parâmetros do circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE .....  | 76 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Esquema ilustrativo de uma célula eletrolítica simples.....   | 23 |
| <b>Figura 2.</b> Efeito do pH no teor de tungstênio na liga Ni-W eletrodepositada .....  | 27 |
| <b>Figura 3.</b> Efeito do pH na composição química da liga Ni-W eletrodepositada com diferentes concentrações de níquel <b>(a)</b> sulfato de níquel (0,1 M), tungstato de sódio (0,4 M) e citrato trissódico (0,6 M) e <b>(b)</b> sulfato de níquel (0,05 M), tungstato de sódio (0,4 M) e citrato trissódico (0,6 M).....                               | 31 |
| <b>Figura 4.</b> Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica de dois eletrodos diferentes, imersos em um eletrólito constituindo uma célula galvânica .....   | 39 |
| <b>Figura 5.</b> Representação gráfica da lei de Tafel .....   | 41 |
| <b>Figura 6.</b> Comportamento de dissolução anódica de um metal ativo-passivo .....   | 42 |
| <b>Figura 7.</b> Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização .....  | 43 |
| <b>Figura 8.</b> Ilustração de um arranjo experimental para a realização das medidas de impedância .....   | 45 |
| <b>Figura 9.</b> Ilustração de um diagrama típico de Nyquist e seu circuito equivalente ...  | 46 |
| <b>Figura 10.</b> Representação esquemática de um planejamento fatorial composto central $2^2$ .....   | 49 |
| <b>Figura 11.</b> Esquema ilustrativo da célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição ...  | 51 |
| <b>Figura 12.</b> Espectrômetro de fluorescência de raios X (EDX) .....  | 52 |
| <b>Figura 13.</b> Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) .....  | 53 |
| <b>Figura 14.</b> Difratorômetro de Raios X da SHIMADZU, modelo XRD-6100 .....   | 53 |
| <b>Figura 15.</b> Célula eletroquímica e equipamento utilizado nos ensaios de corrosão .   | 54 |
| <b>Figura 16.</b> Curvas de contorno para: <b>(a)</b> teor de W e <b>(b)</b> teor de Ni na liga Ni-W, em função das variáveis pH e densidade de corrente.....  | 58 |
| <b>Figura 17.</b> Diagramas de distribuição de espécies para (A) $Ni^{2+}$ , (B) $MoO_4^{2-}$ e (C) compostos de citrato com $Ni^{2+}$ e $MoO_4^{2-}$ .....  | 63 |
| <b>Figura 18.</b> Curva de contorno para a eficiência de corrente (EC), em função das variáveis pH e densidade de corrente .....   | 66 |
| <b>Figura 19.</b> Morfologia da superfície dos revestimentos de Ni-W obtidos em diferentes valores de pH e densidade de corrente: (Exp. 1) pH 5 e $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , (Exp. 2) pH 5 e $80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , (Exp. 3) pH 9 e $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , (Exp. 4) pH 9 e $80 \text{ mA.cm}^{-2}$ , (Exp. 5) pH 4,17 e $55 \text{ mA.cm}^{-2}$ ..... | 68 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 20.</b> Difratoograma de DRX de ligas amorfas de Ni-W com diferentes composições químicas: Exp. 1: Ni <sub>69</sub> W <sub>31</sub> , Exp. 7: Ni <sub>72</sub> W <sub>28</sub> e Exp. 9: Ni <sub>89</sub> W <sub>11</sub> ..... | 70 |
| <b>Figura 21.</b> Curvas de polarização potenciodinâmica para revestimentos de Ni-W em solução de NaCl 3,5%.....  | 72 |
| <b>Figura 22.</b> gramas de Nyquist <b>(a)</b> e circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE <b>(b)</b> .....   | 75 |
| <b>Figura 23.</b> Morfologia da superfície dos revestimentos de Ni-W obtidos nas condições do exp. 2 <b>(a)</b> e do exp. 8 <b>(b)</b> com ampliação de 7000x. ....   | 77 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|        |   |
|--------|---|
| CA     | Corrente alternada  |
| CC     | Corrente contínua   |
| CCT    | Centro de Ciências e Tecnologia                               |
| CE     | Contra-eletrodo   |
| CES    | Centro de Educação e Saúde                                    |
| CP     | Corrente pulsada  |
| DRX    | Difração de Raios-X   |
| EC     | Eficiência Catódica   |
| EDS    | Espectroscopia de Energia Dispersiva                          |
| EDX    | Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X               |
| EIE    | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica                    |
| ER     | Eletrodo de referência  |
| ET     | Eletrodo de trabalho  |
| EUA    | Estados Unidos da América                                     |
| i. e.  | Isto é ( <i>do Latim id est</i> )                             |
| LaMMEA | Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas |
| LEC    | Laboratório de Eletroquímica e Corrosão                       |
| LEMet  | Laboratório de Eletroquímica de Metais                        |
| MEV    | Microscopia Eletrônica de Varredura                           |
| OCP    | Potencial de Circuito Aberto                                  |
| PB     | Paraíba   |
| pH     | Potencial hidrogeniônico                                      |
| PP     | Polarização Potenciodinâmica                                  |
| PPGEQ  | Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química               |
| UAEM   | Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica                      |
| UFCG   | Universidade Federal de Campina Grande                        |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|   |                                 |                                |
|---|---------------------------------|--------------------------------|
| A   | Unidade de corrente elétrica    | [ Amperè ]                     |
| at.%  | Porcentagem atômica             | [ – ]                          |
| $b_a$   | Declive anódico de Tafel        | [mV/dec]                       |
| $b_c$   | Declive catódico de Tafel       | [mV/dec]                       |
| °C  | Temperatura                     | [Graus Celsius]                |
| Cit <sup>3-</sup>   | Íon citrato                     | [ – ]                          |
| E   | Potencial do eletrodo           | [ V ]                          |
| $E_{corr}$  | Potencial de corrosão           | [ V ]                          |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Ácido sulfúrico                 | [ – ]                          |
| i   | Corrente elétrica               | [ A ]                          |
| $i_a$   | Corrente anódica                | [ A ]                          |
| $i_c$   | Corrente catódica               | [ A ]                          |
| $i_{corr}$  | Corrente de corrosão            | [ $\mu$ A ]                    |
| j   | Densidade de corrente           | [mA.cm <sup>-2</sup> ]         |
| $j_{lim}$   | Densidade de corrente limite    | [mA.cm <sup>-2</sup> ]         |
| M   | Molaridade                      | [mol.L <sup>-1</sup> ]         |
| Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O | Citrato de sódio diidratado     | [ – ]                          |
| NaOH  | Hidróxido de sódio              | [ – ]                          |
| NaWO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O  | Tungstato de sódio diidratado   | [ – ]                          |
| Ni  | Elemento químico Níquel         | [ – ]                          |
| NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O  | Sulfato de níquel hexahidratado | [ – ]                          |
| Ni-W  | Liga Níquel-tungstênio          | [ – ]                          |
| $R_p$   | Resistência de polarização      | [k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> ] |
| W   | Elemento químico Tungstênio     | [ – ]                          |
| %   | Porcentagem                     | [ – ]                          |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | 18 |
| 1.1.1 <i>Objetivo geral</i> .....  | 20 |
| 1.1.2 <i>Objetivos específicos</i> .....                                   | 20 |
| <b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....                                       | 21 |
| <b>2.1 Eletroquímica</b> .....   | 21 |
| <b>2.2 Eletrodeposição</b> .....   | 21 |
| <b>2.3 Ligas metálicas</b> .....   | 23 |
| 2.3.1 <i>Ligas de Ni-W</i> .....   | 24 |
| 2.3.2 <i>Codeposição induzida</i> .....                                    | 25 |
| 2.3.3 <i>Diagramas de especiação</i> .....                                 | 25 |
| <b>2.4 Parâmetros de deposição</b> .....                                   | 26 |
| 2.4.1 <i>Efeito do pH</i> .....  | 26 |
| 2.4.2 <i>Efeito da densidade de corrente</i> .....                         | 28 |
| 2.4.3 <i>Efeito da temperatura</i> .....                                   | 29 |
| 2.4.4 <i>Efeito da agitação</i> .....                                      | 29 |
| 2.4.5 <i>Efeito da composição do eletrólito</i> .....                      | 30 |
| <b>2.5 Eficiência de corrente (EC)</b> .....                               | 31 |
| <b>2.6 Corrosão</b> .....  | 33 |
| 2.6.1 <i>Corrosão eletroquímica</i> .....                                  | 34 |
| 2.6.2 <i>Impactos da corrosão</i> .....                                    | 35 |
| 2.6.3 <i>Combate a corrosão</i> .....                                      | 36 |
| <b>2.7 Técnicas eletroquímicas no estudo e avaliação da corrosão</b> ..... | 38 |
| 2.7.1 <i>Polarização</i> .....   | 38 |
| 2.7.2 <i>Extrapolação de Tafel</i> .....                                   | 40 |
| 2.7.3 <i>Passivação</i> .....  | 41 |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.7.3 Polarização Potenciodinâmica (PP).....                      | 43        |
| 2.7.4 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE) .....      | 44        |
| <b>2.8 Planejamento fatorial experimental.....</b>                | <b>47</b> |
| <b>3 METODOLOGIA .....</b>  | <b>50</b> |
| 3.1 Eletrodeposição .....   | 50        |
| 3.2 Composição química e caracterização superficial da liga ..... | 52        |
| 3.3 Especiação .....  | 53        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                             | <b>56</b> |
| 4.1 Composição química da liga Ni-W.....                          | 56        |
| 4.1.1 Influência da densidade de corrente .....                   | 58        |
| 4.1.2 Influência do pH.....                                       | 60        |
| 4.2 Eficiência de corrente catódica .....                         | 65        |
| 4.2 Características superficiais dos revestimentos .....          | 68        |
| 4.3 Análise de difração de raios X .....                          | 70        |
| 4.4 Resistência à corrosão .....                                  | 71        |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>   | <b>78</b> |
| <b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                         | <b>80</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Os revestimentos de Ni-W têm se mostrado uma boa alternativa ao uso de revestimentos de cromo duro. Estes últimos são bastante conhecidos por suas propriedades de resistência ao desgaste, resistência à corrosão e alta dureza. No entanto, os banhos de cromo duro são obtidos a partir de cromo hexavalente, Cr (VI), que é tóxico. Esse fato tem motivado a busca por outros tipos de revestimentos menos prejudiciais ao meio ambiente, com propriedades semelhantes às do cromo duro (ALLAHYARZADEH et al., 2016a). Os revestimentos de Ni-W, como já citado, são concorrentes promissores, apresentando excelentes propriedades que se assemelham às dos revestimentos de cromo duro (ALLAHYARZADEH et al., 2016a; BATHINI; PRASAD; WASEKAR, 2022).

As ligas de Ni-W apresentam propriedades térmicas e mecânicas excelentes, tais como: alta dureza e resistência ao desgaste, resistência à corrosão e ao calor (ALLAHYARZADEH et al., 2016b; SANTOS, 1018). Tais propriedades são oriundas principalmente do W (OLIVEIRA et al., 2021; SANTANA et al., 2007b). O W apresenta as seguintes propriedades: excelente resistência à corrosão, alta dureza, resistência a temperaturas elevadas (devido ao seu alto ponto de fusão), baixo coeficiente de dilatação e alta condutividade térmica (ALLAHYARZADEH et al., 2016b; SANTOS, 1018). De acordo com Santana et al. (SANTANA et al, 2003) é possível obter propriedades específicas codepositando dois ou mais metais, formando uma liga metálica. Entretanto, a combinação do W com o Ni formando ligas (Ni-W) duras, que apresentam excelentes propriedades anticorrosivas, antidesgaste, eletrocatalíticas e magnéticas, só é possível por um tipo diferenciado de codeposição: a codeposição induzida (SANCHES, 2008).

Existem casos em que a eletrodeposição de alguns metais, quando sozinhos, torna-se inviável (não pode ser eletrodepositado em meio aquoso na forma pura), no entanto, é possível na presença de um metal indutor. Esse tipo de eletrodeposição foi denominado, por Brenner (1963), de “codeposição induzida”. Um exemplo de codeposição induzida são as ligas de tungstênio, molibdênio ou germânio com os metais do grupo do ferro: Fe, Ni ou Co. Além disso, revestimentos com propriedades desejadas podem ser obtidos manipulando-se os parâmetros de eletrodeposição como o pH, densidade de corrente, temperatura, agitação catódica e a composição

química da solução eletrolítica (FILGUEIRA DE ALMEIDA et al., 2021; SANCHES, 2008).

Em ligas de Ni-W, as modificações na estrutura, morfologia e resistência à corrosão são predominantemente influenciadas por variações na composição química (ALIMADADI et al., 2009; ZHOU et al., 2017). Dentro desse contexto a eletrodeposição oferece uma vantagem significativa, pois permite alcançar altos níveis de ajuste da composição química do material através do controle da composição do banho eletrolítico e dos parâmetros de deposição (BATHINI et al., 2023). Por exemplo, a resistência à corrosão está intimamente ligada à composição química e microestrutura da liga, o que pode ser ajustado e controlado por meio dos parâmetros da eletrodeposição, tais como a densidade de corrente aplicada durante o processo de deposição e o pH da solução utilizada.

No entanto, a obtenção de revestimentos com propriedades específicas é relativamente complexa, pois são vários os fatores que podem influenciar o processo de eletrodeposição. Os métodos experimentais univariantes, por exemplo, não apresentam resultados muito satisfatórios (OLIVEIRA et al., 2021). Portanto, a utilização de métodos alternativos, como o planejamento fatorial, que viabiliza o estudo de fatores variados simultaneamente, torna-se essencial (FILGUEIRA DE ALMEIDA et al., 2021). O planejamento fatorial experimental geralmente é associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), a qual consiste num conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas que possibilitam o desenvolvimento, melhorias e otimização de processos (SANTANA et al., 2007b).

Com base nisso, este trabalho objetivou avaliar a influência das variáveis de deposição (pH da solução eletrolítica e densidade de corrente) na composição química da liga Ni-W, obtida por eletrodeposição. Adicionalmente, os revestimentos foram avaliados quanto a morfologia da superfície. Além disso, neste trabalho foi utilizado um planejamento fatorial composto central  $2^2$  com dois pontos centrais e quatro pontos axiais, associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para a otimização das condições do processo de eletrodeposição.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 *Objetivo geral*

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de revestimentos de Ni-W por meio do processo de eletrodeposição, e posteriormente avaliar suas propriedades físico-químicas, mecânicas e de resistência à corrosão.

### 1.1.2 *Objetivos específicos*

- Obter revestimentos de Ni-W pelo processo de eletrodeposição, utilizando o citrato de sódio com agente complexante;
- Utilizar um planejamento fatorial composto central  $2^2$  com dois pontos centrais e quatro pontos axiais para otimizar o processo de eletrodeposição;
- Avaliar o efeito das variáveis operacionais (pH e densidade de corrente) do processo de eletrodeposição;
- Caracterizar os revestimentos quanto sua composição química, morfologia e resistência à corrosão.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Eletroquímica

A eletroquímica teve início no século XVIII com os experimentos de Luigi Galvani (1737-1798) e Alessandro Volta (1745-1827). Galvani, em seu experimento, estabeleceu uma relação entre eletricidade e contração muscular; Volta, por sua vez, desenvolveu a primeira bateria elétrica moderna, denominada de pilha voltaica (ZANONI et al., 2017).

De modo geral, a eletroquímica é o ramo da química no qual se estuda a produção de eletricidade a partir de reações químicas espontâneas e a utilização de eletricidade para forçar a ocorrência de reações químicas não-espontâneas. Os fenômenos eletroquímicos estão associados a ganho ou perda de eletricidade entre o meio e o sistema eletroquímico (RABÓCZKAY, 2020). Os dispositivos que possibilitam a ocorrência dos fenômenos eletroquímicos são chamados de células eletroquímicas.

As células eletroquímicas são divididas em dois tipos: as células galvânicas, que possibilitam a geração de eletricidade espontânea a partir de reações químicas; e as células eletrolíticas, que possibilitam a ocorrência forçada de reações químicas aplicando-se uma corrente elétrica sobre o sistema (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

A eletroquímica fornece diversos métodos e técnicas relevantes que contribuem para o desenvolvimento de diversas áreas: científica, social, econômica etc. Entre várias contribuições pode-se destacar a geração de eletricidade (pilhas e baterias) que alimenta diversos aparelhos eletrônicos, células a combustível e solares, desenvolvimento de técnicas para estudo de superfícies, produção de hidrogênio e os métodos de prevenção a corrosão (CHANG; GOLDSBY, 2013; ZANONI et al., 2017).

### 2.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição consiste num método eletroquímico que possibilita a formação de uma fina camada que reveste o substrato, modificando a estrutura superficial (SILVA et al., 2022a; TORABINEJAD et al., 2017). A eletrodeposição de metais teve início no século XIX, com a realização do primeiro experimento no ano de 1805, pelo químico italiano Luigi Brugnatelli. Na ocasião, Brugnatelli realizou a

eletrodeposição do ouro (Au) utilizando a descoberta de Alessandro Volta, a pilha voltaica. Anos mais tarde, esse processo foi melhorado com a adição do método de eletrodeposição por imersão, realizado no ano de 1845 por John Wrigth, utilizando o cianeto de potássio, KCN (VIEIRA, 2022). Com o passar dos anos, o desenvolvimento de novos métodos e técnicas eletroquímicas têm contribuído para o desenvolvimento do processo de eletrodeposição.

Atualmente, a eletrodeposição tem sido bastante utilizada na obtenção de revestimentos metálicos, por se tratar de uma técnica bastante vantajosa em relação às demais, em virtude da sua simplicidade, baixo custo financeiro e fácil controle operacional (BISWAL et al., 2022; GAO et al., 2022; SATPATHY et al., 2022). Adicionalmente, a eletrodeposição possibilita o controle dos parâmetros de deposição, permitindo a utilização e análise de diferentes condições na produção de revestimentos, visando a obtenção das propriedades desejadas (SILVA et al., 2022).

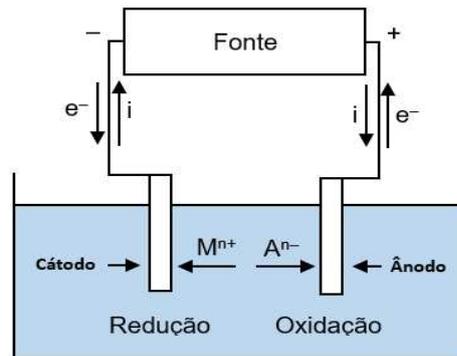
A eletrodeposição pode ser realizada tanto pelo método de corrente contínua (CC) com de corrente pulsada (CP) (CHANDRASEKAR; PUSHPAVANAM, 2008). Essa técnica pode ser aplicada em vários campos da indústria com diversas finalidades, no entanto, tem sido empregada principalmente com a finalidade de obtenção de revestimentos resistentes à corrosão e ao desgaste (BISWAL et al., 2022). O processo de produção de revestimentos por eletrodeposição consiste em reações eletroquímicas que ocorrem na região catódica da célula eletroquímica.

As reações de oxirredução das espécies químicas envolvidas, que ocorrem simultaneamente durante o processo, estão diretamente ligadas a formação do revestimento. Tais reações envolvem perda ou ganho de elétrons – nas reações de oxidação as espécies tornam-se mais positivas devido à perda de elétrons; nas reações de redução as espécies têm sua carga reduzida (diminuída), ou seja, fica mais negativa devido ao ganho de elétrons. Essas reações são produzidas a partir de uma corrente elétrica que é aplicada entre dois eletrodos submersos na solução eletrolítica (SOUSA, 2015).

Na eletrodeposição, o material a ser revestido é o cátodo de uma célula eletrolítica. A célula eletrolítica é constituída por dois eletrodos (cátodo e ânodo) e a solução eletrolítica. Os eletrodos encontram-se conectados a uma fonte de eletricidade e submersos na solução que contém os sais simples ou complexos (ou solução de sais fundidos). Nesse sistema é utilizado uma fonte de eletricidade para

aplicar um fluxo de elétrons sobre o cátodo enquanto “puxa” elétrons do ânodo – o ânodo geralmente é constituído do mesmo material que se deseja depositar, ou inerte (QUEIROGA, 2019). Na figura 1 observa-se a representação de um esquema de uma célula eletrolítica simples.

**Figura 1.** Esquema ilustrativo de uma célula eletrolítica simples



Fonte: (MORAES, 2002).

### 2.3 Ligas metálicas

No século XX, a utilização de metais mostrou-se muito importante no cenário mundial, devido principalmente a grande produção de armamentos. Desde então, ao longo dos anos, a utilização de metais tem crescido bastante, sendo as suas formas de utilização as mais diversas. Com o passar do tempo, surgiu-se a necessidade do desenvolvimento de novos materiais metálicos para serem empregados em vários campos industriais, como por exemplo: construção civil, ferroviário, automobilístico, eletrônico, aeronáutico, naval, entre outros. Com isso, tem-se crescido também a motivação pelo desenvolvimento de combinações entre metais, formando novas ligas com propriedades diferenciadas (SILVA, 2007).

Atualmente, existe diversos tipos de combinações entre metais, o que resultam numa grande quantidade de ligas conhecidas. De modo geral, as ligas podem ser classificadas em ferrosas e não ferrosas. As ligas ferrosas, segundo Silva (2007, p. 48) “representa uma grande variedade de aços, ferro-inox (cromo e níquel), ferro-níquel e ferro-carbono-manganês. As ligas não ferrosas incluem as ligas leves (de alumínio, titânio, magnésio e de berílio), as ligas de cobre, de níquel e refratários.”.

### 2.3.1 Ligas de Ni-W

Os revestimentos de níquel são altamente utilizados no meio industrial, porém apresentam alguns pontos que necessitam de melhorias como a instabilidade em sua microestrutura, perda a resistência mecânica e resistência a corrosão, tais pontos podem ser aprimorados através da obtenção de ligas metálicas com outros metais. No caso do Níquel, a adição do Tungstênio é bastante promissora e evidenciada na literatura (AMANCIO; SILVA; NETO, 2016; HASEEB; BADE, 2008; HEMKER, 2008; OLIVEIRA et al., 2020; SILVA et al., 2023; SURESHA et al., 2010; WANG et al., 2010).

As ligas de Ni-W têm despertado o interesse de muitos pesquisadores, devido suas combinações lhes atribuírem características únicas. O tungstênio apresenta as seguintes propriedades: excelente resistência à corrosão, alta dureza, resistência à temperaturas elevadas (devido ao seu alto ponto de fusão), baixo coeficiente de dilatação, alta condutividade térmica, e forma ligas duras, que apresentam excelentes propriedades anticorrosivas, antidesgaste, eletrocatalíticas e magnéticas, com o níquel (ALLAHYARZADEH *et al.*, 2016; SANTOS, 2018).

Os revestimentos a partir de Ni-W têm se mostrado uma boa alternativa ao uso de revestimentos de cromo duro. Estes últimos são bastante conhecidos por suas propriedades de resistência ao desgaste e à corrosão e alta dureza (~600 – 1000 HV). No entanto, os banhos de cromo duro são obtidos a partir de cromo hexavalente, Cr (VI), que é tóxico. Este fato tem levado as indústrias a investirem em outros tipos de revestimentos com propriedades semelhantes às do cromo duro. Os revestimentos de Ni-W, como já citado, são promissores a este respeito, devido suas excelentes propriedades de resistência ao desgaste e à corrosão, além de alta dureza (~ 800 – 900 HV) semelhante à dos revestimentos de cromo duro (ALLAHYARZADEH *et al.*, 2016; BATHINI; PRASAD; WASEKAR, 2022).

Os banhos eletroquímicos de tungstênio junto com sais de metais do grupo do ferro, como o níquel sofrem bastante influência da variação de pH no que diz respeito a eficiência de deposição bem como nas características físicas e químicas da liga obtida (AMANCIO; SILVA; NETO, 2016; OLIVEIRA et al., 2019). Para que ocorra a deposição do tungstênio é necessário a presença de metais do grupo do ferro devido os efeitos sinérgicos desse grupo. Esse fenômeno é conhecido como codeposição induzida (OLIVEIRA, 2016; SANTANA et al., 2007a).

### 2.3.2 Codeposição induzida

A eletrodeposição do tungstênio em seu estado puro não apresenta resultados satisfatórios, uma vez que a redução completa dos íons tungstênio não é possível em sua solução aquosa. Todavia, as ligas contendo W podem ser obtidas a partir da “codeposição induzida”; termo este que é utilizado para descrever situações em que a eletrodeposição de um metal ocorre na presença de outro metal. A eletrodeposição de ligas de W, por exemplo, é viável na presença de um metal do grupo do ferro (Fe, Ni, Co) (BRENNER, 1963; DÍAZ, 2003; OLIVEIRA, 2016; SANTANA et al., 2007a).

Nesse fenômeno, temos a presença de dois agentes, os metais indutores e os metais relutantes. Os metais indutores são aqueles que induzem a deposição dos metais relutantes, que, por sua vez, são aqueles que não são depositados individualmente (DÍAZ, 2003). Portanto, o banho eletrolítico para a codeposição induzida de Ni-W, de forma geral, é composto por um sal como fonte de tungstênio (geralmente o tungstato), um sal como fonte de níquel e um agente complexante, em alguns casos, aditivos são adicionados ao banho com o propósito de obter melhorias nas propriedades do revestimento (SOUTO et al., 2020).

Uma das características desse caso é que, na maioria das vezes, o aumento concentração dos metais em solução não aumenta o teor do metal depositado de forma direta (DÍAZ, 2003).

### 2.3.3 Diagramas de especiação

O Hydra/Medusa é um software de dinâmica molecular, desenvolvido pelo Instituto Real de Tecnologia, na Suécia. De modo geral, esse software é utilizado para estudar interações entre espécies químicas. A respeito do Hydra e Medusa, Porto (2016, p. 40) acrescenta que:

O módulo Hydra contém um banco de dados com reações químicas e constantes de equilíbrio. No módulo Medusa é possível realizar cálculos com base no sistema de equilíbrio químico determinado pelo módulo Hydra. Os usuários podem pelos módulos selecionar o tipo de diagrama desejado,

calcular um sistema em função do pH e obter as condições de equilíbrio químico.

A simulação de diagramas das espécies metálicas componentes da solução eletrolítica em função do pH realizada por meio dos programas Hydra e Medusa permite o conhecimento das diferentes espécies iônicas formadas e seu comportamento com a variação do pH da solução (BORGES PORTO, 2020; DA SILVA et al., 2023; FILGUEIRA DE ALMEIDA et al., 2021).

## 2.4 Parâmetros de deposição

Uma vez que o processo de eletrodeposição está diretamente relacionado com parâmetros eletroquímicos, cinéticos e termodinâmicos, o seu estudo leva em conta uma grande quantidade de variáveis. Algumas das variáveis consideradas são: pH da solução eletrolítica, densidade de corrente, temperatura da solução eletrolítica, agitação do eletrólito e composição do eletrólito (ou da solução eletrolítica). O estudo dessas variáveis é de grande importância, pois influenciam nas propriedades e características dos revestimentos obtidos (BRENNER; COUCH; WILLIAMS, 1950).

### 2.4.1 Efeito do pH

O pH da solução eletrolítica é um dos parâmetros de deposição que mais influenciam nas características e propriedades físico-químicas de revestimentos obtidos pela técnica de eletrodeposição (OLIVEIRA et al., 2020). Segundo Filgueira de Almeida et al. (2021), de um ponto de vista de ligas codepositadas, a exemplo das ligas de W, Mo e Ge com os elementos do grupo do ferro (Fe, Ni ou Co), o pH tem um papel fundamental na formação dos complexos, sendo responsável pela estabilidade do composto de coordenação formado. Nesse sentido o pH pode contribuir para a formação de complexos estáveis, facilitando, assim, a deposição do metal; ou para a formação de complexos instáveis. Além disso, de um ponto de vista cinético, o pH pode contribuir para a diminuição da energia de ativação e, o que leva a um aumento da velocidade de reação e da taxa de deposição (SILVA et al., 2022b).

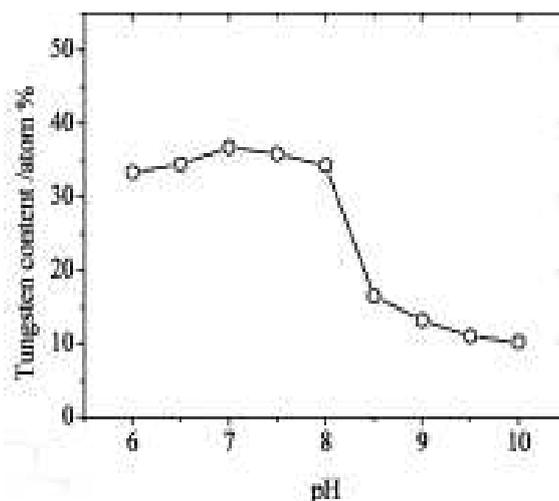
O pH da solução eletrolítica afeta diretamente o potencial de descarga de hidrogênio, a formação das espécies complexas na solução, precipitação de inclusões

básicas nos resíduos e no grau de adição dos aditivos. No entanto, é impossível prever esses fatores e, portanto, torna-se inviável deduzir, se não pelo empirismo, a melhor faixa de pH para uma determinada eletrodeposição (SANTANA et al., 2010).

Geralmente, em meio ácido há diminuição na eficiência de corrente catódica devido ao fenômeno de evolução de hidrogênio. Por ser mais abundante em meio ácido, o hidrogênio acaba sendo depositado juntamente com os metais em maior quantidade nesse meio. Tratando-se do fenômeno de codeposição induzida das ligas Ni-W e Ni-Mo, por exemplo, uma faixa de pH mais ácida pode contribuir para o aumento do teor do metal mais nobre (W ou Mo) no revestimento, uma vez que o hidrogênio é essencial para a formação da espécie precursora – precursor solúvel, denominado complexo misto – para a deposição do W e do Mo. Adicionalmente, do contrário, em faixas de pH alcalinas, o teor de W e Mo tende a diminuir.

Younes-Metzler, Zhu e Gileadi (2003), por exemplo, constataram que um aumento no pH da solução de 6 para 7 contribuiu para um leve aumento do teor de tungstênio. Quando se aumentou o pH até 8, o teor teve uma pequena diminuição. No entanto, em valores de pH maiores que 8, a concentração de tungstênio na liga caiu consideravelmente. Na figura 2 é possível observar o comportamento do teor de W em função do pH da solução.

**Figura 2.** Efeito do pH no teor de tungstênio na liga Ni-W eletrodepositada



**Fonte:** (YOUNES-METZLER; ZHU; GILEADI, 2003).

A esse respeito, os autores afirmaram que o decaimento do conteúdo de W na liga ocorre, principalmente, em virtude da instabilidade dos complexos formados em

faixas de pH superiores 8. Isso faz total sentido. Uma vez que a eletrodeposição da liga Ni-W é classificada como codeposição induzida, ou seja, o W é induzido a depositar-se pela presença do Ni – ele deposita-se apenas a partir dos complexos com o Ni. No entanto, a instabilidade dos complexos em faixas de pH acima de 8, significa que, nessas condições, os complexos tendem a serem quebrados em seu percurso até a superfície catódica, dificultando a deposição dos metais, principalmente do W, que, diferente do Ni, não possui um caminho paralelo para sua deposição.

#### 2.4.2 Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é a razão entre a corrente (que é caracterizada pela sua intensidade e pela direção) e a área útil do eletrodo. No processo de eletrodeposição a densidade de corrente atua como uma força motriz para as reações eletroquímicas, sendo responsável por atrair os íons para a superfície do cátodo, influenciando, portanto, a taxa de deposição dos íons metálicos sobre o eletrodo de trabalho.

De acordo com Cecconello (2006), o aumento da densidade de corrente contribui diretamente para o aumento da concentração das espécies metálicas na superfície do eletrodo, uma vez que há um aumento na descarga dos metais. Além disso, o aumento da densidade de corrente causa a intensificação do campo elétrico, levando a uma elevação da velocidade dos íons.

A densidade de corrente afeta a formação dos grãos na superfície catódica. Em baixas densidades de corrente, os depósitos obtidos tendem a apresentarem tamanho de grãos maiores, em consequência da baixa velocidade de deposição dos íons, fazendo com que a taxa de formação de cristais exceda a taxa de formação dos núcleos. Por outro lado, altas densidades de corrente ocorre o inverso, e os revestimentos produzidos apresentam grãos mais refinados (CRISTINA SILVA, 2017; TORABINEJAD et al., 2017). No entanto, se a densidade de corrente for muito elevada, excedendo o valor da densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) não ocorrerá o refinamento dos grãos e, sim, a produção de revestimentos quebradiços e irregulares, devido ao favorecimento da descarga de hidrogênio ( $H^+$ ) que, posteriormente pode resultar no desprendimento de gás hidrogênio ( $H_2$ ) da superfície catódica (CECCONELLO, 2006; PRASAD; MARINHO; SANTANA, 2000).

### 2.4.3 Efeito da temperatura

A temperatura é um parâmetro de deposição que, geralmente, está relacionado com as propriedades da solução eletrolítica. A temperatura influencia diretamente na capacidade dos íons se moverem através da solução eletrolítica, na concentração das espécies metálicas na camada de difusão catódica e, portanto, também influencia no comportamento efetivo dos íons na solução (a atividade iônica).

Elevações na temperatura da solução geralmente contribui para um aumento da taxa das reações eletroquímicas, melhora na difusão dos íons metálicos (ameniza a polarização por concentração) e pode contribuir para um aumento da condutividade elétrica (PRASAD; MARINHO; SANTANA, 2000). Portanto, o aumento da temperatura também coopera para o aumento da eficiência de deposição, particularmente nos casos em que a deposição dos metais ocorre por meio da formação de espécie complexas, como é o caso dos metais que são depositados por codeposição induzida (CASTELLI, 2019; PRASAD; MARINHO; SANTANA, 2000).

A exemplo da codeposição induzida da liga Ni-W, há relatos que, em temperaturas mais elevadas, os revestimentos obtidos apresentam maior teor de tungstênio e grãos mais refinados. Além disso, o aumento da temperatura leva a um consequente aumento na eficiência de deposição (GIGA et al., 2006; IWASAKI; HIGASHI; NIEH, 2002).

### 2.4.4 Efeito da agitação

A agitação tem a função de renovar a solução eletrolítica no entorno da superfície catódica, aumentando a concentração dos íons metálicos nessa região e reduzindo a espessura da camada difusa – a agitação, portanto ajuda a amenizar a polarização por concentração – resultando numa deposição mais eficiente (ALLAHYARZADEH et al., 2016b). O efeito da agitação sobre a da diminuição da espessura da camada de difusão ocorre com o aumento da taxa de rotação, de acordo com a equação 1 (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006):

$$\delta = 1,61 D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Onde,  $\delta$  representa a camada de difusão,  $D$  consiste no coeficiente de difusão,  $\nu$  representa a viscosidade cinemática e  $\omega$  consiste na taxa de rotação angular, em  $s^{-1}$ .

A agitação também pode influenciar a composição química dos revestimentos, de forma que o aumento da agitação contribui para elevação da taxa de deposição do metal mais nobre, compensando o efeito adverso da aplicação de altas densidades de corrente.

#### 2.4.5 Efeito da composição do eletrólito

A composição da solução eletrolítica influencia diretamente na composição química da liga e, conseqüentemente, nas propriedades dos revestimentos obtidos. Variações na concentração dos metais ou a simples presença de uma determinada espécie pode causar alterações nos resultados da eletrodeposição.

A solução eletrolítica é composta por um conjunto de componentes que agem sinergicamente ou individualmente sobre as propriedades, estrutura e aparência dos depósitos obtidos por eletrodeposição. Geralmente, cada componente da solução eletrolítica é utilizado com uma função específica. Dessa forma, a composição da solução pode contar com vários componentes, que são utilizados dependendo das propriedades e do tipo de liga que se deseja obter. No quadro 1 estão listados alguns componentes fundamentais de uma solução eletrolítica e suas funções específicas.

**Quadro 1.** Componentes fundamentais de uma solução eletrolítica e suas funções específicas

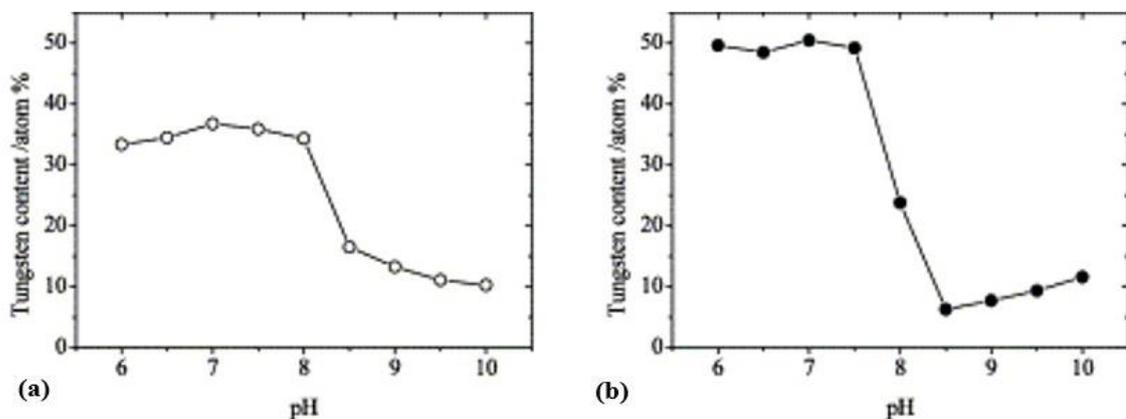
| Componentes da solução eletrolítica | Função específica   |
|-------------------------------------|---|
| <b>Sais simples</b>                 | São os componentes principais de uma solução eletrolítica, pois consiste na fonte dos metais que se deseja depositar.                                   |
| <b>Complexantes</b>                 | Formação de espécies complexas estáveis com os íons metálicos em solução, impedindo a formação de espécies insolúveis.                                  |
| <b>Tamponantes</b>                  | Manter a estabilidade do pH da solução eletrolítica dentro de uma certa faixa, impedindo que haja variações que possam afetar a formação dos complexos. |

|                    |   |
|--------------------|---|
| <b>Tensoativos</b> | Diminuição da tensão na interface eletrodo/solução, facilitando a adesão e a dispersão uniforme do eletrólito na superfície catódica. |
|--------------------|---|

De acordo com Allahyarzadeh et al. (2016b), a composição química da solução eletrolítica pode influenciar na cinética do processo de deposição, especificamente de depósitos que são obtidos por codeposição induzida. Além disso, os autores afirmam que a influência do pH e da densidade de corrente nas propriedades dos depósitos depende da composição da solução.

Ao analisarem o efeito do pH na composição de ligas Ni-W obtidas a partir de banhos com diferentes composições, Younes-Metzler, Zhu e Gileadi (2003), observaram que o comportamento da composição química da liga em função do pH mudou ao mudar apenas a concentração do níquel de 0,1 para 0,05 M, conforme mostra a figura 3.

**Figura 3.** Efeito do pH na composição química da liga Ni-W eletrodepositada com diferentes concentrações de níquel **(a)** sulfato de níquel (0,1 M), tungstato de sódio (0,4 M) e citrato trissódico (0,6 M) e **(b)** sulfato de níquel (0,05 M), tungstato de sódio (0,4 M) e citrato trissódico (0,6 M)



Fonte: (YOUNES-METZLER; ZHU; GILEADI, 2003).

## 2.5 Eficiência de corrente (EC)

Na eletrodeposição a eficiência do processo pode ser medida em termos da eficácia que a corrente elétrica fornecida ao sistema é utilizada para a deposição dos metais (SANTANA, 2007). Se a eficiência de corrente (EC) for alta, significa que grande parte da corrente elétrica foi convertida em trabalho eficaz – i. e., foi utilizada

para redução das espécies metálicas, os quais se deseja depositar. No entanto, se a EC for baixa, indica que a corrente fornecida foi gasta com reações paralelas à redução dos metais, por exemplo a reações de redução de hidrogênio.

Existem dois tipos de eficiência de corrente, a eficiência catódica e a eficiência anódica. A eficiência de corrente catódica é definida como a razão entre a corrente efetiva na redução de íons metálicos e a corrente total fornecida ao sistema. Geralmente se refere a esse tipo de eficiência como a eficiência de corrente, apenas. No que se diz respeito a eficiência de corrente anódica, pode ser definida como a razão entre a corrente efetiva na oxidação de metais e a corrente total fornecida ao sistema, conforme se observa nas equações 2 e 3 para os dois casos, respectivamente.

$$EC = \frac{I_{Me^{n+}}}{I} \quad (\text{eficiência catódica}) \quad (2)$$

$$EA = \frac{I_{Me}}{I} \quad (\text{eficiência anódica}) \quad (3)$$

Onde,  $I_{Me^{n+}}$  é a corrente efetiva na redução dos íons metálicos, e  $I_{Me}$  consiste na corrente efetiva na oxidação dos metais.

O cálculo da eficiência de corrente catódica para o processo de eletrodeposição pode ser realizado de acordo com a equação 4 (OLIVEIRA et al., 2015, 2017).

$$EC(\%) = \frac{w}{E_w I \frac{t}{F}} = \frac{w F}{I t} \sum \frac{C_i n_i}{M_i} 100 \quad (4)$$

Onde  $w$  é massa do depósito (em gramas),  $t$  é o tempo de deposição (em segundos),  $I$  a corrente utilizada no processo (em Ampère),  $E_w$  o peso equivalente da liga (em gramas por equivalente),  $C_i$  é a fração em peso do elemento no depósito,  $n_i$  é o número de elétrons transferidos por cada átomo de metal no processo,  $M_i$  é a massa atômica de cada elemento (em gramas por mol) e  $F$  é a constante de Faraday ( $96.485,3 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

## 2.6 Corrosão

A corrosão, que pode ser definida como o processo espontâneo de deterioração de materiais (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013), é um fenômeno de grande impacto e importância na vida moderna. Uma vez que estamos rodeados por materiais (os metais por exemplo) que são utilizados em construções, tubulações, indústrias, equipamentos eletrônicos, meios de transporte, entre outros, não podemos descartar a importância do estudo da corrosão e suas consequências (LATTMANN; ALVES, 2020).

Na natureza, não encontramos, na grande maioria dos casos, metais na sua forma elementar e, sim, na forma de óxidos ou sulfetos, por exemplo. De um ponto de vista termodinâmico, esse fato ocorre em virtude de os compostos formados apresentarem menor energia interna ( $\Delta U$ ) do que o metal na forma elementar, sendo, então, mais estáveis energeticamente (LATTMANN; ALVES, 2020).

Além disso, no processo de corrosão, a transição do estado elementar (ou metaestável, Me) para o estado iônico estável ( $\text{Me}^{n+}$ ), avalia-se a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) do sistema nas Condições Padrão de Temperatura e Pressão, que correspondem a temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm. Nessas condições verifica-se que, se a energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ) < 0, o processo é espontâneo, ou seja, ocorre naturalmente, sem a necessidade do fornecimento de algum tipo de energia externa ao sistema (MATLAKHOV, 2021).

A corrosão ocorre através de uma reação, chamada oxirredução (ou redox). Nesse tipo de reação estão envolvidas duas semirreações que ocorrem simultaneamente: a semirreação de oxidação do metal (Me), na qual ocorre a perda de elétrons, e a semirreação de redução de uma espécie oxidante iônica ( $\text{X}^{n+}$ ) ou molecular (X), na qual ocorre o ganho de elétrons (ATKINS; JONES, 2006; GENTIL, 2017). A soma das duas semirreações resulta na reação global, que é a reação de oxirredução.

Observe a seguir as equações representativas para as semirreações e a reação de oxirredução:





De modo geral, o processo de corrosão pode ser classificado em dois conjuntos de reações: as reações químicas heterogêneas ou as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície de separação metal-meio (interface). Adicionalmente, de acordo com o meio corrosivo e o material em questão é possível classificar os mecanismos de corrosão como químico, eletroquímico e físico (GENTIL, 2017; LATTMANN; ALVES, 2020). Veja no quadro 2 as três classificações seguidas de suas definições e alguns exemplos.

**Quadro 2.** Classificação dos mecanismos para os processos corrosivos

| Mecanismo            | Definição  | Exemplos  |
|----------------------|--|---|
| <b>Químico</b>       | Há a transferência de elétrons por meio de uma interface ou eletrólito.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosão úmida;</li> <li>• Corrosão no solo;</li> <li>• Corrosão atmosférica;</li> <li>• Corrosão em sais fundidos.</li> </ul>           |
| <b>Eletroquímico</b> | Não necessita de eletricidade, ocorrendo reações químicas diretamente entre o meio corrosivo e o material.         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosão seca;</li> <li>• Corrosão em solventes orgânicos na ausência de água;</li> <li>• Corrosão de matérias não metálicas.</li> </ul> |
| <b>Físico</b>        | Ocorrência do ataque pela penetração do metal líquido nos contornos de grãos do metal ou de uma dissolução física. | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Formação do amálgama.</li> </ul>   |

**Fonte:** Adaptado (LATTMANN; ALVES, 2020).

### 2.6.1 Corrosão eletroquímica

A corrosão eletroquímica caracteriza-se pela de reações de oxirredução, que ocorrem na superfície, envolvendo a movimentação de partículas carregadas (íons e/ou elétrons). A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém na maioria dos casos (i.e. 90%) sua ocorrência se dá em meio aquoso, por processos eletroquímicos (WOLYNEC, 2013).

Na década de 1920, Evans (1926, apud WOLYNEC, 2013, p. 14), a partir de experiências, comprovou que a corrosão em meio aquoso é essencialmente eletroquímica. As reações eletroquímicas para o processo foram apresentadas por Evans, ilustrando-as pela experiência da gota salina, que consiste na adição de uma gota de uma solução de NaCl (3% m/v) sobre a superfície do ferro lixiviada.

A corrosão eletroquímica consiste num processo espontâneo, ou seja, ocorre naturalmente, sem a necessidade de aplicação de energia ao sistema. Esse tipo de corrosão é bem comum na natureza devido a exposição de metais em ambientes úmidos, em condições de temperatura ambiente (MERÇON; GUIMARÃES; MAINIER, 2004). Um exemplo bastante conhecido é a corrosão do ferro, que ocorre com a formação da ferrugem.

Quando se trata de corrosão eletroquímica, é possível apropriar-se de técnicas eletroquímicas com finalidade de se estudar e combater os processos corrosivos em meio aquoso, uma vez que, nesse meio, o mecanismo é eletroquímico (BLEJAN; MURESAN, 2013; WOLYNEC, 2013).

### *2.6.2 Impactos da corrosão*

A corrosão é uma das principais causas de desgaste de materiais metálicos. O processo corrosivo pode acarretar vários danos a equipamentos metálicos, comprometendo sua qualidade e funcionalidade (TOMA, 2013). O processo corrosivo de materiais metálicos afeta diretamente no desempenho de equipamentos industriais, podendo diminuir consideravelmente a vida útil do material, comprometendo a sua utilidade (HARB et al., 2020; TOMA, 2013).

Outro fator incontestável que contribui para o desgaste de materiais metálicos é a temperatura. A maioria dos metais têm sua resistência reduzida em temperatura mais elevadas (BLAU, 2010). Além disso, um certo aumento de temperatura acaba aumentando a velocidade do processo corrosivo.

Em decorrência do desgaste precoce de equipamentos industriais pelo processo corrosivo, é inquestionável que os gastos financeiros serão ampliados em virtude da necessidade de se realizar substituição ou manutenção de equipamentos com maior frequência (SANTANA; PRASAD; SANTANA, 2003). Além disso, há possibilidade de ocorrências de prejuízos ambientais e sociais (ZHANG et al., 2022).

Algumas das indústrias mais afetadas pela corrosão de materiais metálicos são as petrolíferas e petroquímicas (GENTIL, 2017). Nos EUA, por exemplo, onde a produção por oleodutos chega a 70% da produção total de petróleo, são recorrentes os prejuízos relacionados à corrosão (ZHOU et al., 2016). Nos últimos 20 anos os problemas relacionados à corrosão de oleodutos tomaram grandes proporções nos EUA, chegando a cerca de 1.292 mortes e gastos equivalentes a US\$ 7,2 bilhões (MERIBOUT et al., 2021). Além disso, os custos relacionados ao desgaste de outros equipamentos chegam à razão de US\$ 130 bilhões por ano (KOCH et al., 2002).

Algumas pesquisas apontam que, a nível mundial, os prejuízos econômicos chegam a cerca de 3% do Produto Interno Bruto (PIB) (CALDERÓN-HERNÁNDEZ et al., 2020; KOUSHIK et al., 2021). Diante disso, é evidente a necessidade de se desenvolver materiais visando inibir ou amenizar o efeito da corrosão e, conseqüentemente, o desgaste de equipamentos metálicos industriais (SANTANA et al., 2007b).

### 2.6.3 Combate a corrosão

O combate a corrosão consiste na tomada de medidas eficientes para diminuir a corrosão. Além disso, as medidas a serem tomadas devem ser viáveis de um ponto de vista econômico. Para o emprego de medidas eficientes no combate a corrosão deve-se levar em consideração os mais variados tipos de corrosão, ambientes corrosivos e o conhecimento dos mecanismos e reações do processo de corrosão com o qual se está lidando (MATLAKHOV, 2021).

Entre os métodos mais comuns adotados para o combate a corrosão destacam-se os: baseados na modificação do meio corrosivo, baseados na modificação do metal, baseados na aplicação de revestimentos protetores, e os baseados na modificação das condições operacionais (GENTIL, 2017; MATLAKHOV, 2021). Veja a seguir, no quadro 3, alguns dos principais métodos de combate a corrosão em função das condições ambientais mais comuns: atmosfera, submersa em água e subterrânea.

**Quadro 3.** Métodos de proteção a corrosão em relação ao meio corrosivo

|   |  | Corrosão atmosférica | Corrosão pela água | Corrosão pelo solo |
|---|--|----------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Baseados na modificação das condições operacionais</b> | Projeto da estrutura                       | ✓                    | ✓                  | ✓                  |
|   | Condições da superfície                    | ✓                    | ✓                  | ✓                  |
|   | Aplicação de proteção catódica             | X                    | ✓                  | ✓                  |
| <b>Baseados na modificação do meio corrosivo</b>          | Desaeração da água ou de soluções neutras  | X                    | ✓                  | X                  |
|   | Purificação ou diminuição da umidade do ar | ✓                    | X                  | X                  |
|   | Adição de inibidores de corrosão           | Casos específicos    | ✓                  | Casos específicos  |
| <b>Baseados na modificação do metal</b>                   | Aumento da pureza                          | ✓                    | ✓                  | ✓                  |
|   | Adição de elementos                        | ✓                    | ✓                  | ✓                  |
|   | Tratamento térmico                         | ✓                    | ✓                  | ✓                  |
| <b>Baseados nos revestimentos protetores</b>              | Tratamento de superfície                   | ✓                    | ✓                  | X                  |
|   | Revestimentos orgânicos                    | ✓                    | ✓                  | ✓                  |
|   | Revestimentos inorgânicos                  | ✓                    | ✓                  | ✓                  |
|   | Revestimentos metálicos                    | ✓                    | ✓                  | ✓                  |
|   | Revestimentos temporários                  | ✓                    | X                  | X                  |

Fonte: (LATTMANN; ALVES, 2020).

Portanto, como observa-se no quadro 3, existem várias técnicas utilizadas com objetivo de inibir a corrosão, que podem ser aplicadas com base no tipo de corrosão e no meio corrosivo.

As camadas protetoras obtidas por eletrodeposição, por exemplo, constituem uma importante técnica preventiva. No entanto a extensão de sua aplicabilidade vai além da corrosão, podendo-se obter revestimentos com maior dureza, resistentes ao desgaste e a temperaturas elevadas, etc., proporcionando, dessa forma, maior longevidade aos materiais revestidos, ou podendo ser aplicadas até mesmo por simples questão de estética (ATKINS; PAULA, 2008; PRAMOD KUMAR et al., 2019).

## 2.7 Técnicas eletroquímicas no estudo e avaliação da corrosão

No estudo da corrosão, o emprego de técnicas eletroquímicas é de grande valia. Uma vez que a corrosão é uma das principais causa de desgastes de materiais, diminuição da vida útil destes e comprometimento de suas propriedades, a utilização de métodos que avaliem e alertem previamente sobre a corrente de tais processos, a partir do monitoramento de parâmetros. De modo geral as técnicas eletroquímicas podem ser classificadas em dois grupos: as que se utilizam de corrente contínua (CC), tais como as técnicas de polarização; e aquelas que se utilizam de corrente alternada (CA), como é o caso da espectroscopia de impedância eletroquímica (LOPES, 2012).

### 2.7.1 Polarização

Nas condições de equilíbrio de um eletrodo, na interface eletrodo/solução se estabelece um potencial de equilíbrio. Isso implica dizer que, nessas condições, a velocidade da reação de oxidação é igual a velocidade da reação de redução. No entanto, quando se aplica uma corrente externa, como resultado ocorre o deslocamento do potencial do eletrodo, o qual é denominado polarização (SANTANA, 2007; WOLYNEC, 2013).

A polarização é medida em termo de sobretensão ou sobrepotencial ( $\eta$ ), sendo esse a diferença entre o potencial deslocado (resultante da polarização) e o potencial de equilíbrio, conforme a equação 8:

$$\eta = E' - E \quad (8)$$

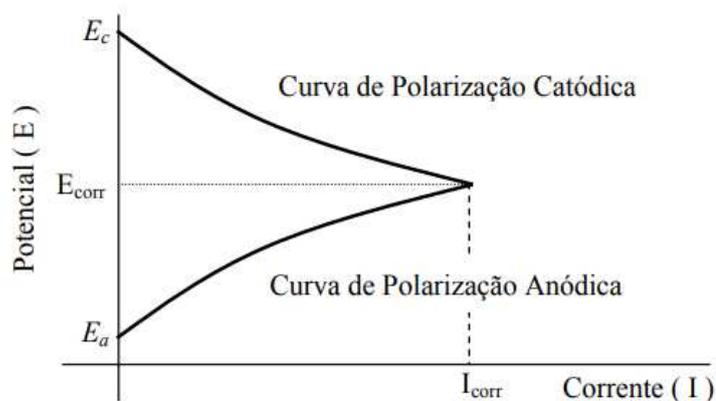
Onde,  $E'$  é o novo potencial resultante da polarização e  $E$  é o potencial de equilíbrio.

Quando a diferença entre esses potenciais:

$$\text{é } \left\{ \begin{array}{l} \eta = E' - E > 0, \text{ temos uma polarização anódica.} \\ \eta = E' - E < 0, \text{ temos uma polarização catódica.} \end{array} \right.$$

À medida que a diferença de polarização é aumentada, aumenta-se também a possibilidade de ocorrência da reação. No ponto de intercessão das duas curvas a corrente de anódica é igual a catódica e, portanto, o processo ocorre com a mesma corrente, denominada corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ). Nesse ponto, o potencial é chamado de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ). A relação entre corrente e potencial pode ser observada na figura 4.

**Figura 4.** Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica de dois eletrodos diferentes, imersos em um eletrólito constituindo uma célula galvânica



**Fonte:** (ALBERTI, 2004).

A polarização pode ser classificada como: polarização por ativação, concentração ou ôhmica. Segundo (GENTIL, 2017; LATTMANN; ALVES, 2020), cada uma delas pode ser explicada da seguinte forma:

**Polarização por ativação:** ocorre quando a taxa de fornecimento de elétrons ao eletrodo é superior à taxa de reações, resultando no acúmulo de cargas negativas.

**Polarização por concentração:** ocorre devido a variação da concentração dos íons que estão próximo a superfície do eletrodo em relação ao restante da solução.

Os íons que estão mais distantes demandam certo tempo para chegarem à superfície do eletrodo, causando o retardamento das reações.

**Polarização ôhmica:** ocorre devido a diminuição do fluxo de elétrons causada por uma barreira eletrônica – energia de ativação.

### 2.7.2 Extrapolação de Tafel

Tafel, com base nas deduções de Butler-Volmer, verificou, analogicamente, a relação entre a corrente e a sobretensão, em equilíbrios eletroquímicos. Essa relação leva o nome do seu propositor, sendo conhecida como lei de Tafel. De modo geral, a equação (9) é escrita da seguinte maneira:

$$\eta = \alpha + \beta \log(i) \quad (9)$$

Sendo  $i_a$  e  $i_c$  as correntes anódica e catódica, respectivamente, chega-se nas seguintes equações (10 e 11):

$$\eta = \alpha_a + \beta_a \log(i_a) \quad (\text{polarização anódica}) \quad (10)$$

$$\text{Onde: } \left\{ \begin{array}{l} \alpha_a = \left( \frac{-2,3RT}{\varepsilon nF} \right) \log(i_{corr}) \\ \beta_a = \frac{2,3RT}{\varepsilon nF} \end{array} \right.$$

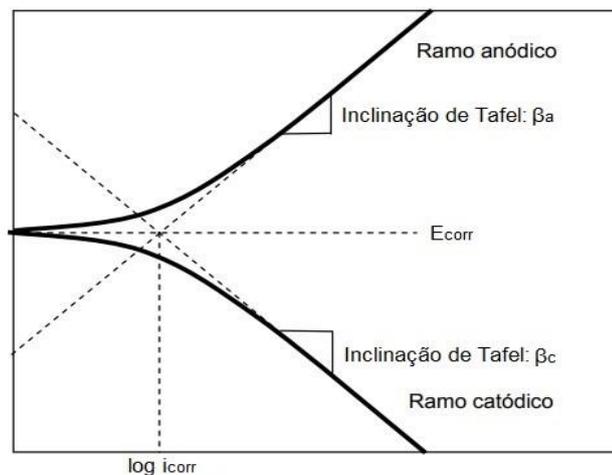
$$\eta = \alpha_c + \beta_c \log(i_c) \quad (\text{polarização catódica}) \quad (11)$$

$$\text{Onde: } \left\{ \begin{array}{l} \alpha_c = \left( \frac{2,3RT}{(1 - \varepsilon)nF} \right) \log(i_{corr}) \\ \beta_c = \frac{2,3RT}{(1 - \varepsilon)nF} \end{array} \right.$$

Sendo:  $\alpha$  e  $\beta$  as constantes de Tafel, R e T são, respectivamente, a constante dos gases e a temperatura,  $\varepsilon$  corresponde ao coeficiente de transferência de carga, n e F são o número de oxidação da espécie eletroativa e a constante de Faraday.

Como a equação 9 possui a forma de uma equação da reta ( $y = ax + b$ ), lei de Tafel pode ser representada de forma gráfica por meio de um diagrama  $E$  vs.  $\log(i)$ , conforme mostra a figura 5.

**Figura 5.** Representação gráfica da lei de Tafel



**Fonte:** (ALBERTI, 2004).

Como observa-se no diagrama de Tafel, com base no potencial de corrosão são feitas duas varreduras (uma no sentido anódico e outra no sentido catódico). À medida que as polarizações (anódica e catódica) avançam, tornam-se dois ramos independente, aproximando-se das retas de Tafel, previstas pelas equações 10 e 11. Portanto, a partir do método da extrapolação de Tafel é possível obter a corrente de corrosão (ALBERTI, 2004; LATTMANN; ALVES, 2020).

### 2.7.3 Passivação

A passivação consiste na formação de uma película protetora sobre a superfície do metal, sendo esse um processo espontâneo. A formação da película protetora acontece quando o metal é exposto a meios altamente oxidantes (MATLAKHOV, 2021). Dessa forma, a película, que é composta de óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos do metal, causa a modificação do potencial do eletrodo no sentido do ramo

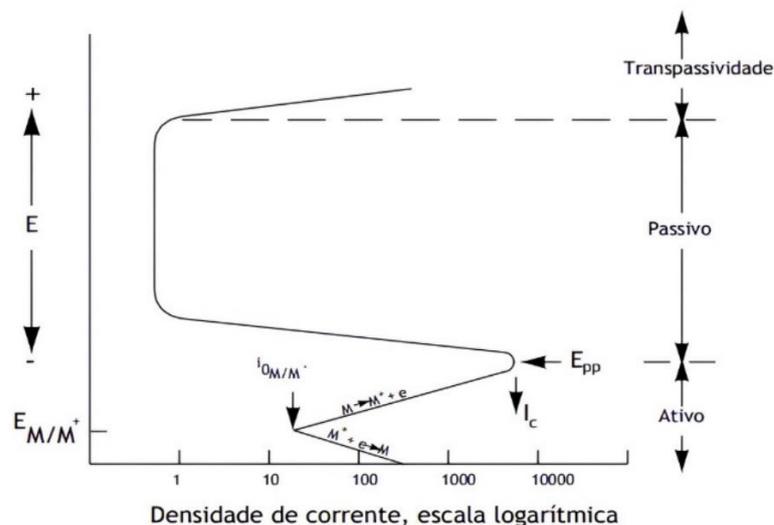
catódico, ou seja, menor reatividade e, portanto, o potencial do metal torna-se mais nobre.

Cabe ressaltar que a formação da película passiva não evita totalmente a corrosão. Por ela ser estável, causa um certo tipo de limitação na movimentação dos íons responsáveis pela corrosão, diminuindo, portanto, a taxa de corrosão do metal base. No entanto, é possível que haja uma transição do estado passivo para o ativo, conhecido como transpassivação.

Alguns dos metais que podem formar esse filme passivo são: alumínio, cromo, ferro, molibdênio, tântalo e titânio. Além dos metais, o filme (ou película) também pode ser formado em ligas, por exemplo as ligas de níquel, de tungstênio, aços inoxidáveis, entre outras (MATLAKHOV, 2021; SOUSA, 2015).

A partir de um diagrama de passivação de um metal ativo-passivo é possível observar o comportamento do metal. Inicialmente, o metal apresenta um comportamento ativo, devido o potencial do eletrodo tornar-se mais positivo (o que caracteriza a região ativa). Na região passiva, o potencial do metal torna-se mais nobre e, portanto, a taxa de dissolução do metal é diminuída. Em um terceiro caso, se o potencial do eletrodo for muito nobre, não ocorrerá uma diminuição na taxa de dissolução, e sim, um aumento, devido ao aumento do potencial do eletrodo, isso ocorre na região chamada de transpassiva (CECCONELLO, 2006). A figura 6 apresenta uma ilustração do comportamento de um metal ativo-passivo.

**Figura 6.** Comportamento de dissolução anódica de um metal ativo-passivo



**Fonte:** (FONTANA, 1986 apud CECCONELLO, 2006).

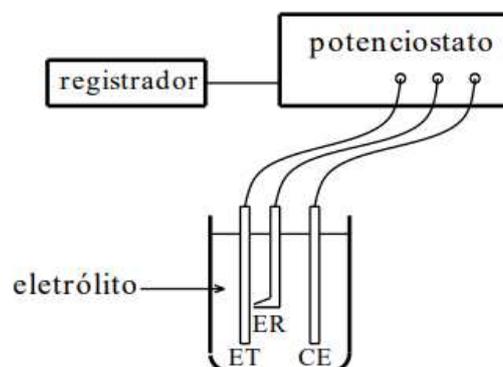
### 2.7.3 Polarização Potenciodinâmica (PP)

Os processos eletroquímicos (anódicos ou catódicos) que ocorrem na interface eletrodo-solução podem ser estudados realizando-se uma varredura do potencial aplicado e registrando a corrente elétrica que é gerada nesses processos. A técnica utilizada para a realização desse estudo é a chamada polarização potenciodinâmica (PP).

Na técnica de PP é realizado uma varredura do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER), realizando também as medidas da corrente que é gerada durante o processo. Por meio de ensaios, são geradas curvas de polarização, as quais expressam a relação entre o potencial e o log da corrente, através de um diagrama E vs. I, sendo importante para o estudo da cinética dos processos corrosivos e os mecanismos das reações que se desenvolvem na região da interface eletrodo-solução (OLIVEIRA et al., 2016).

No ramo da eletroquímica a PP consiste em uma das técnicas mais importantes empregadas no estudo da corrosão, podendo-se por meio dela avaliar o comportamento de materiais metálicos frente a corrosão (ROLIM, 2021). O esquema de uma célula eletroquímica utilizada em ensaios de PP é apresentado na figura 7, a qual está ligada a uma fonte externa de eletricidade (potenciostato), utilizado para aplicar ao sistema um potencial diferente do potencial de corrosão. Além disso, o potenciostato também é responsável pela medição da corrente, e, por meio de um registrador, registra-la em função do potencial.

**Figura 7.** Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização



**Fonte:** (WOLYNEC, 2013).

A célula eletroquímica é composta por:

- Eletrodo de trabalho (ET): este eletrodo é constituído do material que se deseja analisar, sendo colocado em contato com uma solução eletrolítica.
- Eletrodo de referência (ER): Este eletrodo, possuindo um potencial constante e estável, serve como referência para as medidas do potencial do eletrodo de trabalho.
- Contra-eletrodo (CE): este é um eletrodo que é adicionado ao sistema para fechar o circuito. Além disso, ele garante a ocorrência eficiente das reações eletroquímicas.

#### 2.7.4 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de EIE tem sido bastante utilizada devido apresentar diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, podendo-se destacar entre elas:

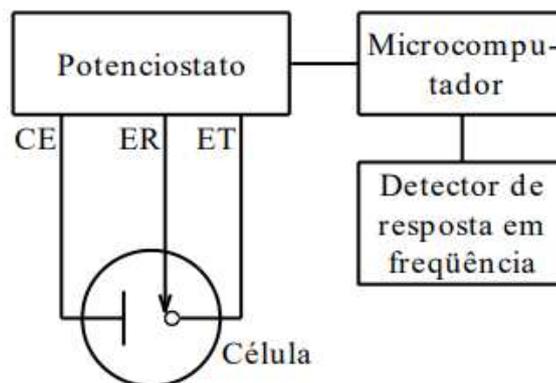
- A utilização de pequenos sinais, os quais não causam perturbações as propriedades do eletrodo.
- Possibilita o estudo de processos eletroquímicos nos sistemas corroídos e a medição das taxas de corrosão mesmos em sistemas com baixa condutividade elétrica.
- Possibilita a determinação da resistência de polarização ( $R_p$ ) e da capacitância da dupla camada numa mesma medida.

Um ponto negativo na espectroscopia de impedância eletroquímica é que essa técnica não pode determinar os declives de Tafel, e, portanto, para a determinação destes, necessita-se de outro método.

No contexto da corrosão, a EIE é utilizada para avaliação da resistência de metais frente a corrosão. Essa técnica consiste na aplicação de um sinal alternado de pequena amplitude  $\Delta E(\omega)$  em diferentes frequências a interface eletrodo/solução eletrolítica. Então, como resposta são realizadas medidas em termos da impedância elétrica do sistema, fornecendo informações com respeito a cinética dos processos e o mecanismo de corrosão (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006; FERREIRA et al., 2023).

O estudo da interface eletrodo/solução pode ser realizado de duas maneiras que relacionam o potencial (E) e a corrente (I): a partir da condição estacionária, na qual é realizado a análise das curvas de polarização, com diagramas da corrente em função do potencial (I vs. E). A segunda maneira, chamada de métodos não estacionários (na qual se encaixa a impedância eletroquímica), consiste na aplicação de uma perturbação ao sistema, seja ela em potencial ou corrente (PARANHOS, 2010). As medidas de impedância podem ser realizadas utilizando-se de uma célula eletroquímica como a mostrada na figura 8.

**Figura 8.** Ilustração de um arranjo experimental para a realização das medidas de impedância



Fonte: (WOLYNEC, 2013).

Quando se avalia um circuito composto por diversos elementos, ou seja, um circuito integrado, é possível a utilização de uma equação (12) onde se tem a variação do potencial em função do tempo,  $E(t)$ :

$$E(f) = A \cos \omega t \quad (12)$$

Para essa expressão tem-se que a aceleração angular, que é expressa em radianos, é obtida da relação:  $\omega = 2\pi f$ , onde  $f$  consiste na frequência em que a corrente sofre oscilação (em Hz). A corrente elétrica,  $I(t)$ , resultante da oscilação pode ser obtida a partir da equação 13.

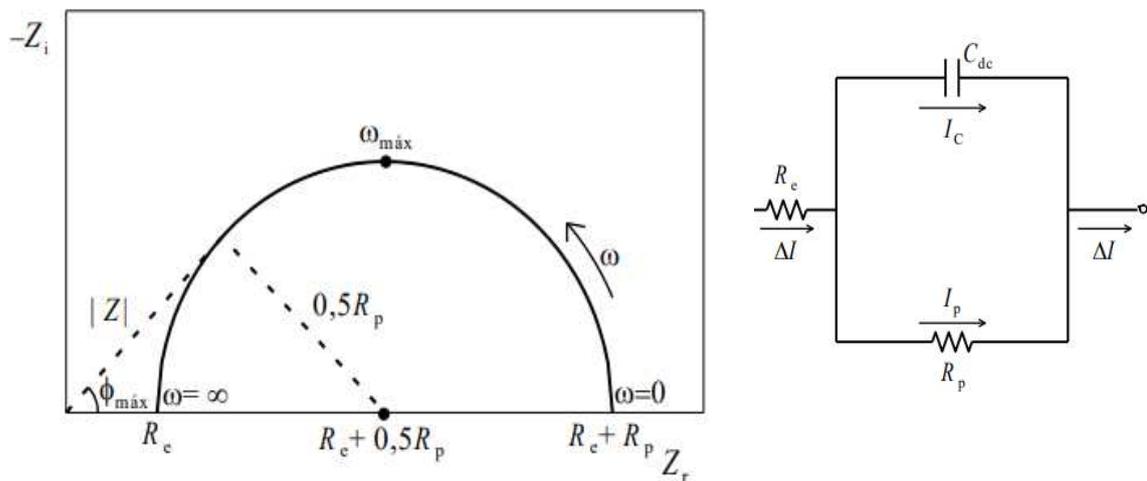
$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad (13)$$

Nessa equação tem-se uma relação da defasagem do sinal da corrente, ângulo de fase ( $\phi$ ), ao potencial. A relação entre corrente e potencial pode ser expressa pela equação a seguir, a qual está em conformidade com a lei de Ohm.

$$E(t) = ZI(t) \quad (14)$$

Onde: Z representa a impedância do sistema. A técnica consiste basicamente na imposição de uma perturbação senoidal, em voltagem (potencial) ou em corrente, de pequena amplitude ( $\sim 10$  mV) e diferentes frequências, sobre o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) do eletrodo (ou do metal) em estado estacionário. Como resultado dessa perturbação ao sistema, obtém-se uma corrente, a partir da qual se pode calcular a impedância (WOLYNEC, 2013). A variação da impedância com a frequência pode ser representada a partir do diagrama de Nyquist, o qual representa a impedância (Z) como um vetor em um plano real-imaginário, como mostra a figura 9.

**Figura 9.** Ilustração de um diagrama típico de Nyquist e seu circuito equivalente



Fonte: (WOLYNEC, 2013).

Este diagrama representa a impedância complexa em um plano cartesiano. No eixo X é representado a impedância real ( $Z_r$ ), e no eixo Y é representado a impedância imaginária ( $Z_i$ ). Além disso, observa-se que esse diagrama consiste na representação de um semicírculo de raio  $0,5R_p$  e centro em  $R_e + 0,5R_p$ . Os pontos de baixas frequências ( $\omega$ ) encontram-se no lado direito da semicircunferência. O ponto no qual a frequência é zero ( $\omega = 0$ ) está sobre o eixo da impedância real, sendo este igual a

$R_e + R_p$ . À frequência cresce para a esquerda, ou seja, os pontos são deslocados nesse sentido, para maiores valores de  $\omega$ , passam pelo ponto de frequência máxima ( $\omega_{m\acute{a}x}$ ) e, para valores que tendem a infinito ( $\omega = \infty$ ), aproxima-se novamente do eixo da impedância real, no ponto indicado por  $R_e$  (WOLYNEC, 2013).

## 2.8 Planejamento fatorial experimental

A otimização de variáveis experimentais é muito importante principalmente em processos a serem aplicados em grande escala em indústrias, tornando-se uma das etapas mais criteriosas em um trabalho científico. No entanto, os métodos univariados, ou seja, a avaliação de variáveis uma-a-uma, apresentam pouca confiabilidade e eficácia, tanto pela grande demanda de tempo e elevada quantidade de experimentos, como pela otimização ineficiente, devido a impossibilidade de avaliar a sinergia entre as variáveis. Portanto, diante disso, nota-se a necessidade e importância de se empregar métodos multivariados que satisfaçam essas demandas, oferecendo resultados confiáveis e com mais eficiência (CUNICO et al., 2008).

O planejamento fatorial experimental consiste num método multivariado, permitindo, dessa forma, a avaliação simultânea do efeito de muitas variáveis sem a necessidade de que sejam realizadas elevadas quantidades de experimentos. O tipo de planejamento fatorial, de modo geral, pode ser representado como  $n^k$ , onde  $n$  é o número de níveis e  $k$  é a quantidade de fatores. O planejamento fatorial mais empregado para otimização de processos geralmente é o de 2 ou 3 níveis, chamados de  $2^k$  e  $3^k$ , respectivamente (CARLETTO, 2012).

No planejamento fatorial em 2 níveis ( $2^k$ ), cada variável é avaliada em dois níveis, geralmente, são baixo (-1) e alto (+1). A partir do planejamento  $2^k$ , é possível apenas ter uma estimativa da significância de cada variável. No planejamento fatorial em 3 níveis ( $3^k$ ), cada variável é avaliada em três níveis, sendo eles baixo (-1), médio (0) e alto (+1). O planejamento  $3^k$  é mais eficiente em relação ao  $2^k$ , pois proporciona não somente a avaliação dos efeitos lineares como no  $2^k$ , mas também dos quadráticos, podendo ser realizado o teste de curvatura. No entanto, uma desvantagem do planejamento  $3^k$  é que é necessário a realização de uma elevada quantidade de experimentos, necessitando também de mais tempo.

Por outro lado, é possível a adição de pontos centrais (condições intermediárias) e axiais (condições extremas) ao planejamento  $2^k$ , o que gera um aumento na capacidade de análise dos experimentos. Com a adição de pontos centrais e axiais, tal planejamento passa a ser chamado de planejamento fatorial composto central.

A adição de pontos centrais permite:

- A avaliação da significância dos termos quadráticos, realização do teste de curvatura;
- Realização da estimativa livre do erro experimental;
- Maior garantia de economia na experimentação.

A adição dos pontos axiais permite:

- Que possíveis curvaturas nos efeitos dos fatores sejam detectadas e analisadas;
- A estimativa dos termos lineares e quadráticos;
- Analisar a influência das interações.

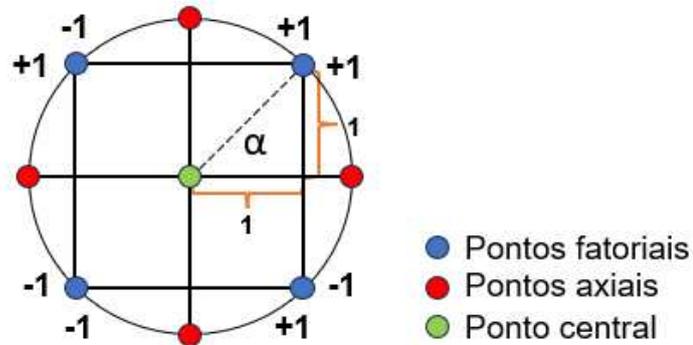
Adicionando-se pontos centrais e axiais a um planejamento com 2 níveis ( $n$ ) e  $k$  fatores, tem-se um planejamento fatorial composto central  $2^k$ . Cujas a quantidade de experimentos é obtida a partir da seguinte equação (15):

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (15)$$

Onde:  $k$  é a quantidade de fatores e  $n_c$  é a quantidade de pontos centrais (quantidade de replicações), que para ser calculada depende de uma série de fatores que devem ser levados em consideração. Além disso, o primeiro termo da equação ( $2^k$ ) equivale ao número de pontos fatoriais e o segundo termo ( $2k$ ) equivale ao número de pontos axiais. Portanto, a quantidade de experimentos a se realizar é resultante do somatório dos pontos fatoriais, axiais e centrais.

Com base na equação 15, para um planejamento fatorial composto central com 2 níveis ( $n$ ) e 2 fatores ( $k$ ), tem-se 4 pontos fatoriais e 4 pontos axiais. Além disso, se o número de pontos centrais for 2, por exemplo, será realizado um total de 10 experimentos. Esse tipo de planejamento pode ser representado conforme a figura 10.

**Figura 10.** Representação esquemática de um planejamento fatorial composto central  $2^2$



**Fonte:** Autoria própria.

Sabendo-se que entre dois pontos fatoriais (-1 e +1) existem dois quadrantes cada qual valendo uma unidade (1), o valor da condição extrema ( $\alpha$ ) pode ser calculada aplicando o teorema de Pitágoras, conforme descrito a seguir:

$$\alpha^2 = 1^2 + 1^2 \quad (16)$$

Portanto, resolvendo a soma e aplicando a raiz aos dois lados da equação, chega-se ao resultado aproximado de  $\alpha = 1,414$ . Como são dois extremos ( $-\alpha$  e  $+\alpha$ ), logo, eles serão -1,414 e +1,414, respectivamente.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Eletrodeposição

A solução eletrolítica foi preparada utilizando reagentes com grau de pureza analítico e água destilada. Os reagentes envolvidos no processo foram: citrato de sódio, sulfato de níquel, tungstato de sódio, sacarina sódica e dodecil sulfato de sódio. O pH da solução foi ajustado pela adição de ácido sulfúrico (50% v/v) ou hidróxido de sódio, NaOH (50% m/v) quando necessários. A tabela 1 apresenta as concentrações e a função dos reagentes utilizados.

**Tabela 1.** Composição química da solução eletrolítica

| Reagentes                |   | Concentração<br>(M)   | Função              |
|--------------------------|---|-----------------------|---------------------|
| Citrato de sódio         | $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,1500                | Complexante         |
| Sulfato de níquel        | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                             | 0,0400                | Fonte de níquel     |
| Tungstato de sódio       | $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                    | 0,1000                | Fonte de tungstênio |
| Sacarina sódica          | $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,0100                | Aliviador de tensão |
| Dodecil sulfato de sódio | $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$                             | $1,3871\text{E}^{-4}$ | Surfactante         |

Foram utilizados, como eletrodos de trabalho, substratos de cobre com área útil de  $8 \text{ cm}^2$ , previamente tratados mecânica e quimicamente. O tratamento mecânico consistiu no polimento da superfície dos substratos utilizando lixas de carbetto de silício (SiC) de 400, 600 e 1200 mesh, respectivamente. O tratamento químico foi realizado introduzindo a área útil do substrato primeiramente em solução de hidróxido de sódio, NaOH (10% m/v) – procedimento de desengraxe da superfície do substrato. Em seguida, após lavagem com água destilada, a área útil da placa foi introduzida em solução de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1% v/v), com propósito de eliminação de possíveis álcalis residuais presentes e ativação da superfície.

As variáveis estudadas foram pH e densidade de corrente catódica. A variável operacional temperatura foi mantida constante a 60 °C e não houve agitação catódica. Para a otimização das condições de eletrodeposição foi utilizado um planejamento fatorial composto central  $2^2$  com dois pontos centrais e quatro pontos axiais. O estudo das variáveis foi realizado nos níveis: baixo (-1), central (0), alto (+1), mais alto da extrapolação (+1,414) e o mais baixo da extrapolação (-1,414). A tabela 2 destaca os valores reais e codificados da matriz de planejamento.

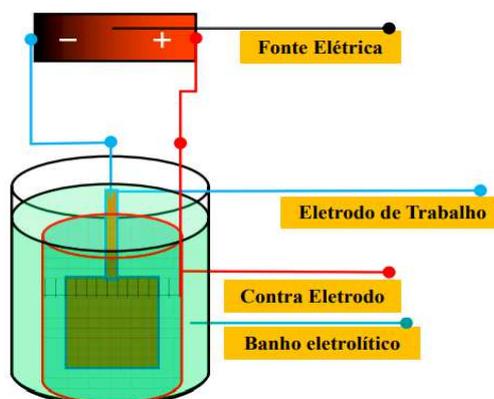
**Tabela 2.** Valores reais e codificados do planejamento fatorial experimental

| Variáveis de entrada         | Níveis |    |    |    |        |
|------------------------------|--------|----|----|----|--------|
|                              | -1,414 | -1 | 0  | +1 | +1,414 |
| pH                           | 4,17   | 5  | 7  | 9  | 9,83   |
| $j^*$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | 19,64  | 30 | 55 | 80 | 90,36  |

\* $j$  é a densidade de corrente.

As eletrodeposições foram realizadas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da marca Autolab, modelo PGSTATE 302N, utilizado para controle de corrente. O ajuste de configurações de entrada para a realização dos procedimentos experimentais foi feito utilizando-se o software NOVA, versão 2.1.4. A célula eletrolítica utilizada foi composta por dois eletrodos: substrato de cobre como cátodo (eletrodo de trabalho) e uma malha cilíndrica de platina como ânodo (contra-eleto-rodo). O volume de solução eletrolítica utilizado para cada experimento foi de 100 mL. A figura 11 apresenta um esquema ilustrativo da célula eletrolítica utilizada.

**Figura 11.** Esquema ilustrativo da célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição



Fonte: (ALMEIDA, 2019).

### 3.2 Composição química e caracterização superficial da liga

As análises da composição química das ligas obtidas foram realizadas por Energia Dispersiva de Raios X, utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva da SHIMADZU, modelo EDX-720, conforme observa-se na figura 12.

**Figura 12.** Espectrômetro de fluorescência de raios X (EDX)



**Fonte:** Autoria própria.

A composição química foi obtida em percentual de massa atômica de cada elemento (Ni e W). A partir desses dados, e fazendo-se uso das leis de Faraday, foi possível calcular a eficiência de corrente (EC) dos processos de acordo com a equação 4 (OLIVEIRA et al., 2015, 2017).

$$EC(\%) = \frac{w}{E_w I \bar{F} t} = \frac{w F}{I t} \sum \frac{C_i n_i}{M_i} 100 \quad (4)$$

Onde  $w$  é massa do depósito (em gramas),  $t$  é o tempo de deposição (em segundos),  $I$  a corrente utilizada no processo (em Ampère),  $E_w$  o peso equivalente da liga (em gramas por equivalente),  $C_i$  é a fração em peso do elemento no depósito,  $n_i$  é o número de elétrons transferidos por cada átomo de metal no processo,  $M_i$  é a massa atômica de cada elemento (em gramas por mol) e  $F$  é a constante de Faraday ( $96.485,3 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

Os estudos da superfície dos revestimentos foram realizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com auxílio de um microscópio TESCAN, modelo VEGA 3SBH. Na figura 13 observa-se o MEV utilizado nas análises.

**Figura 13.** Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)



**Fonte:** Autora própria.

A caracterização da morfologia foi realizada pela técnica de Difração de Raios X (DRX), utilizando-se um Difratorômetro de Raios X da SHIMADZU, modelo XRD-6100, com a radiação K-alfa do Cobre, ( $\text{Cu K}\alpha$ ;  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) em 40 kV e 40 mA. A figura 14 apresenta o DRX utilizado nas análises.

**Figura 14.** Difratorômetro de Raios X da SHIMADZU, modelo XRD-6100



**Fonte:** Autoria própria.

### 3.3 Especificação

A simulação de diagramas das espécies metálicas componentes da solução eletrolítica em função do pH foi realizada por meio dos programas Hydra e Medusa.

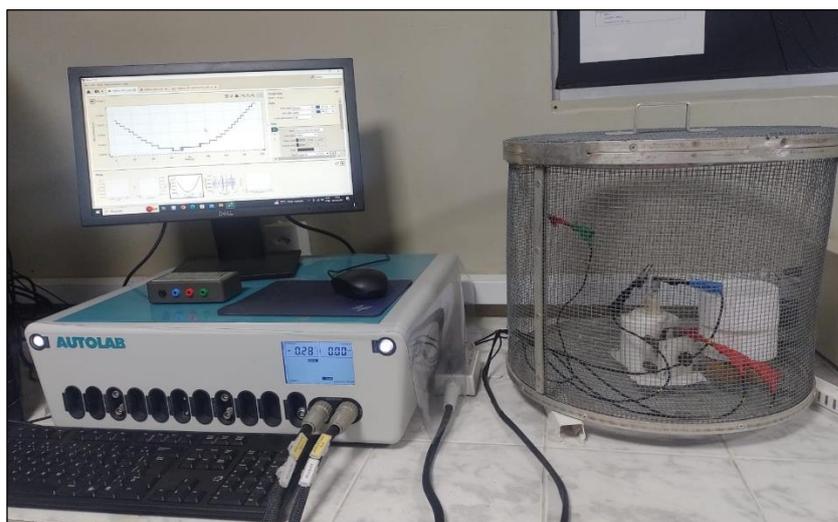
Essa simulação foi realizada com a finalidade de conhecer as diferentes espécies iônicas formadas e seu comportamento com a variação do pH da solução, podendo, dessa forma, analisar o efeito do pH na composição química da liga e qual seria o mecanismo de deposição mais apropriado. Esses diagramas foram construídos levando em consideração as concentrações dos reagentes (complexante e espécies metálicas) utilizadas no preparo da solução eletrolítica para os ensaios de eletrodeposição (FILGUEIRA DE ALMEIDA et al., 2021; PORTO, 2016).

### 3.4 Ensaios de corrosão

Para os ensaios de corrosão foi utilizado uma célula eletroquímica composta por três eletrodos e contendo 100 mL de solução de cloreto de sódio, NaCl (3,5% m/v). Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), como contra-eletrodo foi utilizado um eletrodo de platina e como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de cobre revestido com a liga Ni-W.

As medidas eletroquímicas de corrosão seguiram as técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica (PP). Para tanto, foi utilizado um postentostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTATE 302F. Na figura 15 observa-se a célula eletroquímica e o equipamento utilizada no processo.

**Figura 15.** Célula eletroquímica e equipamento utilizado nos ensaios de corrosão



**Fonte:** Autoria própria.

Os ensaios de EIE foram executados em Potencial de Circuito Aberto (OCP) obtidos após um período de estabilização de 60 minutos, a faixa de frequência utilizada foi de 10 kHz a 0,01 Hz e a amplitude de 0,01 V. As análises de PP foram realizadas a partir de -0,3 V para 0,6 V referindo-se a valores de OCP em uma taxa de varredura de 1 mV/s e passo de 1 mV. Para análise e tratamento dos resultados utilizou-se o software NOVA, versão 2.1.4. Os cálculos para obtenção dos valores da corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ) foram realizados de acordo com a equação de Estern-Geary, utilizando-se do método de extrapolação de Tafel, conforme a equação 17 (XU et al., 2015).

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (17)$$

Onde  $\beta_a$  e  $\beta_c$  são os coeficientes (ou declives) anódico e catódico de Tafel, respectivamente, e  $R_p$  é a resistência a polarização.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Composição química da liga Ni-W

Os resultados de composição química foram obtidos e organizados de acordo com a matriz do planejamento fatorial que pode ser visualizada na tabela 3.

**Tabela 3.** Níveis reais e codificados do planejamento fatorial composto central 2<sup>2</sup> e os resultados de composição química e eficiência de corrente

| Experim<br>ento | pH            | j (mA.cm <sup>-2</sup> ) | Composição<br>química (at.%)            | Eficiência de<br>corrente (%) |
|-----------------|---------------|--------------------------|---|-------------------------------|
| 1               | 5 (-1)        | 30 (-1)                  | Ni <sub>69</sub> W <sub>31</sub> ± 0,83 | 21,84                         |
| 2               | 5 (-1)        | 80 (+1)                  | Ni <sub>90</sub> W <sub>10</sub> ± 0,66 | 06,44                         |
| 3               | 9 (+1)        | 30 (-1)                  | Ni <sub>81</sub> W <sub>19</sub> ± 1,08 | 01,60                         |
| 4               | 9 (+1)        | 80 (+1)                  | Ni <sub>84</sub> W <sub>16</sub> ± 1,61 | 01,12                         |
| 5               | 4,17 (-1,414) | 55 (0)                   | Ni <sub>71</sub> W <sub>29</sub> ± 0,85 | 81,14                         |
| 6               | 9,83 (+1,414) | 55 (0)                   | Ni <sub>87</sub> W <sub>13</sub> ± 1,14 | 01,55                         |
| 7               | 7 (0)         | 19,64 (-1,414)           | Ni <sub>72</sub> W <sub>28</sub> ± 0,76 | 12,18                         |
| 8               | 7 (0)         | 90,36 (+1,414)           | Ni <sub>92</sub> W <sub>8</sub> ± 0,15  | 02,48                         |
| 9               | 7 (0)         | 55 (0)                   | Ni <sub>89</sub> W <sub>11</sub> ± 0,56 | 04,00                         |
| 10              | 7 (0)         | 55 (0)                   | Ni <sub>89</sub> W <sub>11</sub> ± 0,57 | 03,98                         |

Os dados da tabela 3 foram tratados estatisticamente através do *software* STATISTICA® versão 14.0 com intuito de avaliar o efeito da densidade de corrente e do pH na composição química em at. % da liga Ni-W. O tratamento estatístico gerou dois modelos: um para o teor de Ni (equação 18) e outro para o teor de W (equação 19) considerando um intervalo de confiança de 95%.

$$Ni = 89 + 3,59 \times P - 4,88 \times P^2 + 6,54 \times j - 3,37 \times j^2 - 4,50 \times Pj \quad (18)$$

$$W = 11 - 3,59 \times P + 4,88 \times P^2 - 6,54 \times j + 3,37 \times j^2 + 4,50 \times Pj \quad (19)$$

Onde P corresponde ao pH, j a densidade de corrente e Pj a interação entre as duas variáveis.

Para examinar a relevância estatística dos modelos obtidos foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e os resultados estão apresentados na tabela 4.

**Tabela 4.** Resultados da análise de variância (ANOVA) para os teores de Ni e W nos revestimentos

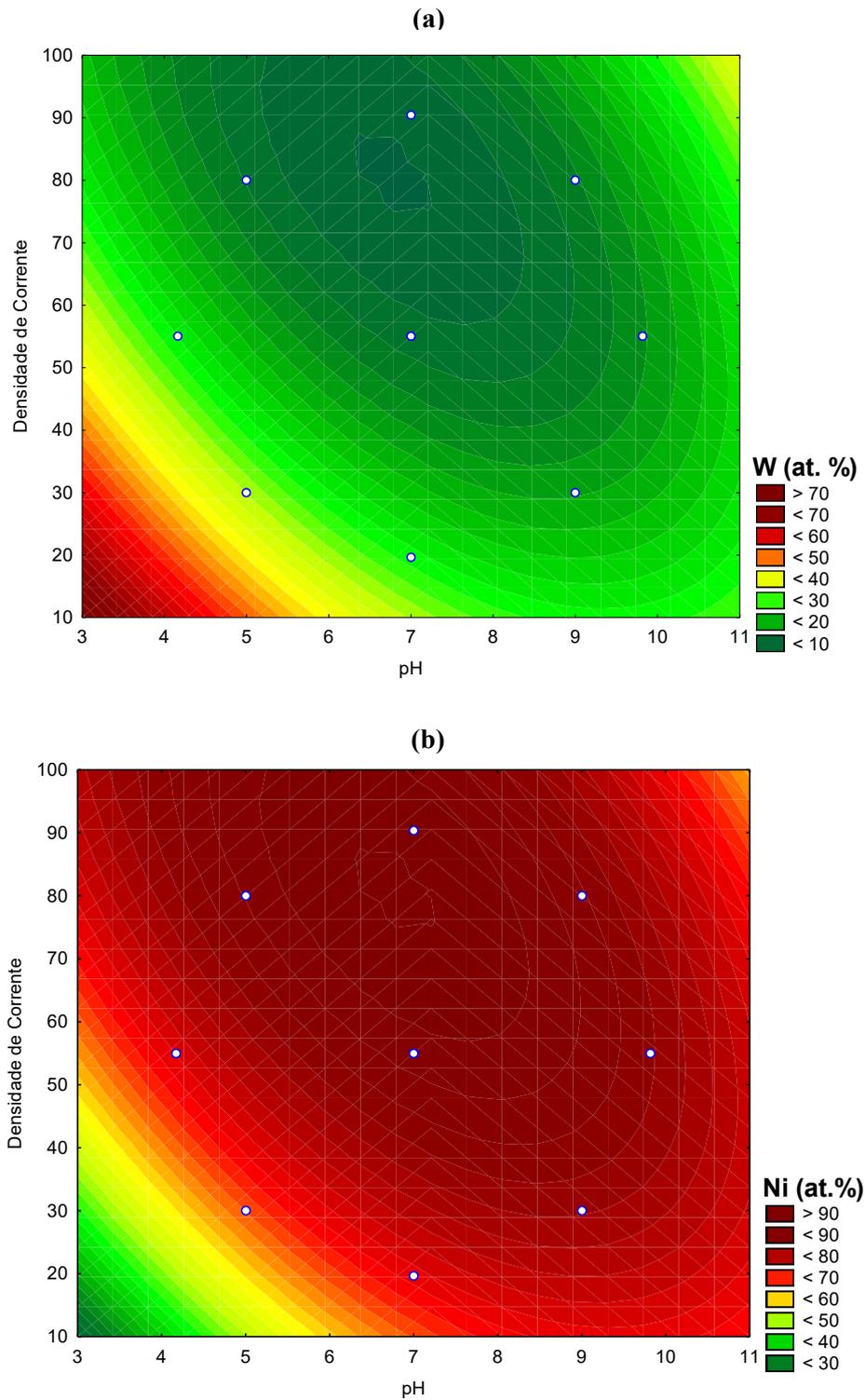
| Fatores                   | SS       | df | MS       | F-valor  | p-valor         |
|---------------------------|----------|----|----------|----------|-----------------|
| pH (L)                    | 102,4321 | 1  | 102,4321 | 10,96368 | <b>0,029623</b> |
| pH (S)                    | 108,6343 | 1  | 108,6343 | 11,62752 | <b>0,027030</b> |
| Densidade de Corrente (L) | 341,7014 | 1  | 341,7014 | 36,57351 | <b>0,003772</b> |
| Densidade de Corrente (S) | 52,0605  | 1  | 52,0605  | 5,57222  | 0,077616        |
| Interação                 | 81,0000  | 1  | 81,0000  | 8,66972  | <b>0,042202</b> |
| Erro                      | 37,3715  | 4  | 9,3429   |          |                 |
| Soma Quadrática total     | 680,4000 | 9  |          |          |                 |

\*SS: Soma Quadrática; df: Grau de Liberdade; MS: Média Quadrática;  $R^2 = 95\%$ ; L: linear; S: quadrático.

Para os modelos que descrevem os teores de Ni e W em at.% a análise de variância (tabela 4) informa que o efeito do pH linear e quadrático e sua interação com a densidade de corrente foram significativos ao nível de confiança de 95%, ou seja, o p-valor foi menor que 0,05, o que não foi verificado para o efeito densidade de corrente quadrática. Analisando ainda a tabela 4, observa-se que a porcentagem de variação explicada ( $R^2$ ) pelo modelo foi de 95%, indicando que houve um bom ajuste e que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo.

Os modelos estatísticos podem ser visualizados graficamente através das curvas de contorno apresentadas na figura 1. Observa-se que o efeito sinérgico entre pH e densidade de corrente em níveis baixos, ou seja, pH ácido e densidade de corrente baixa contribuiu para o aumento no teor de W, conforme mostra a figura 16a. Por outro lado, o aumento do teor de Ni na liga foi favorecido nos níveis altos do planejamento experimental, ou seja, em meio alcalino e altas densidades de corrente, conforme mostra a figura 16b.

**Figura 16.** Curvas de contorno para: **(a)** teor de W e **(b)** teor de Ni na liga Ni-W, em função das variáveis pH e densidade de corrente



#### 4.1.1 Influência da densidade de corrente

A composição química da liga foi mais influenciada pela variável densidade de corrente. Valores mais elevados de densidade de corrente contribuíram para o aumento do teor de Ni, em contrapartida valores mais baixos de densidade de corrente geram revestimentos com maiores teores de W. O maior teor de W foi obtido a 30 mA.cm<sup>-2</sup> e pH 5; por outro lado, o teor de Ni mais elevado foi obtido a 90,36 mA.cm<sup>-2</sup> e pH 7.

O efeito da densidade de corrente sobre a composição química da liga pode ser observado claramente comparando-se os Exps. 7, 8, 9 e/ou 10; estes experimentos foram obtidos em pH 7, variando somente a densidade de corrente. O Exp. 7 conduzido a 19,64 mA.cm<sup>-2</sup> apresentou Ni<sub>72</sub>W<sub>28</sub>, já os Exps. 9 e 10, conduzidos a 55 mA.cm<sup>-2</sup> apresentaram Ni<sub>89</sub>W<sub>11</sub> e, por fim, o Exp. 8 que foi conduzido a 90,36 mA.cm<sup>-2</sup> apresentou Ni<sub>92</sub>W<sub>8</sub>. Portanto, a partir dessa comparação pode-se observar que baixas densidades de corrente provocam um aumento no teor de W na liga e, em contrapartida, o seu aumento provoca um aumento no teor de Ni.

A obtenção de ligas mais ricas em Ni em valores de densidade de corrente mais altos ocorre porque o potencial do catodo torna-se mais negativo à medida que a densidade de corrente do processo de eletrodeposição é aumentada e, dessa forma, as condições de deposição se aproximam do metal menos nobre, aumentando, portanto, a quantidade deste no depósito. Do contrário, em baixos valores de densidade de corrente a deposição do metal mais nobre é favorecida (SANTANA et al., 2006).

O conteúdo de W nesta pesquisa (máximo de 31 at.% e mínimo de 8 at.%) assemelha-se aos resultados obtidos por Ong, Blackwood e Li (2019), que obtiveram teor mínimo de 7,5 at.% e máximo de 34 at.%, utilizando banho a base de citrato-amônia; o pH foi fixado em 4,5 e a temperatura em 343 K, variando apenas a densidade de corrente de 0,05 a 1,0 A.cm<sup>-2</sup>. Eliaz, Sridhar e Gileadi (2005) obtiveram teores de W entre 24 e 36 at.% utilizando um banho a base de citrato, com pH fixo em 8,5, variando temperatura (50 e 70 °C) e densidade de corrente (1,0 e 1,5 A.dm<sup>-2</sup>). De Lima-Neto et al. (2010) analisaram o efeito da densidade de corrente (20, 30, 40 e 50 mA.cm<sup>-2</sup>) na composição química da liga Ni-W, obtidas em banho amônia-citrato com pH fixo em 9 e observaram um aumento do teor de W para os revestimentos obtidos em menores densidades de corrente. Esses e outros estudos (BERA et al., 2015; JUŠKĖNAS et al., 2006) reforçam que em faixas de pH neutro-alcálicas e baixas

densidades de corrente há um aumento do teor de W nos revestimentos obtidos por eletrodeposição.

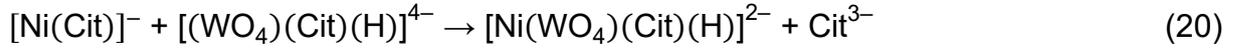
#### 4.1.2 Influência do pH

Os dados dessa pesquisa revelam que os revestimentos obtidos em faixas de pH mais ácidas apresentam maiores teores de W, chegando a um valor de 31 at.% de W para o revestimento obtido em pH 5 (Exp.1). Adicionalmente, por outro lado, em faixas de pH alcalinas o aumento do teor de Ni na liga foi favorecido.

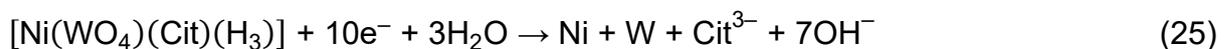
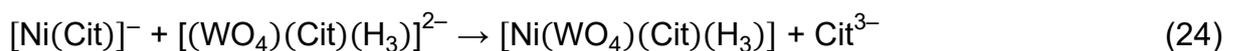
Há relatos na literatura de que o teor de W em ligas Ni-W tende a aumentar com o aumento do pH da solução eletrolítica, alcançando melhor desempenho em faixas de pH neutro-alcalinas (BRATOEVA; ATANASOV, 2000; WU et al., 2003). Entretanto, a obtenção de revestimentos mais ricos em W em meio ácido é totalmente possível (BATHINI; PRASAD; WASEKAR, 2022; JUŠKĖNAS et al., 2006; OBRADOVIĆ; STEVANOVIĆ; DESPIĆ, 2003; ONG; BLACKWOOD; LI, 2019; YOUNES-METZLER; ZHU; GILEADI, 2003). A esse respeito Allahyarzadeh et al. (2016b) explicam que o efeito do pH na composição química da liga Ni-W é dependente da composição da solução eletrolítica e das condições de deposição, obtendo-se, geralmente, resultados distintos para trabalhos distintos.

De fato, é constatado que as ligas de Ni-W são bastante sensíveis ao pH da solução, de modo que a composição química da liga é diretamente afetada por variações no pH (TSYNTSARU et al., 2012). Isso está relacionado com a cinética do processo de deposição, uma vez que o pH é responsável pelo abaixamento da energia de ativação e pela formação dos compostos complexos necessários para o processo de redução dos metais (FILGUEIRA DE ALMEIDA et al., 2021). Há vários mecanismos propostos na literatura para a eletrodeposição da liga Ni-W, como, por exemplo, àqueles onde ocorre a formação de um intermediário adsorvido:  $[\text{NiCitWO}_4]_{\text{ads}}^{2-}$  (PODLAHA; LANDOLT, 1996, 1997). Entretanto, outros estudos apontam que a eletrodeposição da liga Ni-W não é devida a espécie intermediária adsorvida citada anteriormente, e sim, a um precursor solúvel (complexo misto) com fórmula geral:  $[\text{Ni}(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H}_n)]^{(n-3)}$  – que será assumido neste trabalho – de acordo com os mecanismos descritos nas equações 20–25 (BATHINI; PRASAD; WASEKAR, 2022;

ELIAZ; GILEADI, 2008; ELIAZ; SRIDHAR; GILEADI, 2005; SASSI et al., 2012; YOUNES; GILEADI, 2002; YOUNES-METZLER; ZHU; GILEADI, 2003).



Os mecanismos propostos são bem apropriados para explicar a influência do pH da solução eletrolítica na composição química da liga. O aumento do teor de W em meio ácido pode estar associado ao aumento da concentração de íons  $\text{H}^+$  em solução (TSYNTSARU et al., 2012). Uma vez que as cargas dos complexos níquel-citrato e tungstato-citrato são negativas – esse último, particularmente, apresenta alta carga ( $4^-$ ) – (Eq. 20), a reação entre eles ocorre lentamente, devido a repulsão eletrostática. No entanto, em meio ácido a carga do complexo de W é diminuída, pois é dupla ou triplamente protonado (equações 22 e 24 respectivamente), dependendo do pH da solução, seguindo a seguinte fórmula:  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H}_n)]^{(n-5)}$  (BATHINI; PRASAD; WASEKAR, 2022; ELIAZ; GILEADI, 2008; YOUNES; GILEADI, 2002; YOUNES-METZLER; ZHU; GILEADI, 2003) Consequentemente, a reação ocorre mais rapidamente, aumentando, portanto, a concentração do complexo misto, o qual é essencial para a codeposição induzida do W, conforme as equações 22–25 (BATHINI; PRASAD; WASEKAR, 2022; ELIAZ; GILEADI, 2008; YOUNES-METZLER; ZHU; GILEADI, 2003).



Em contrapartida, em meio alcalino, devido à baixa concentração de  $\text{H}^+$ , o complexo de W:  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{4-}$  é formado. Dessa maneira, a reação entre os

complexos de Ni e de W tende a ocorrer mais lentamente e, além disso, há maior concentração de íons tungstato livres em solução ( $WO_4^{2-}$ ), indicando, portanto, uma diminuição na concentração do complexo misto. Adicionalmente, há também um aumento na concentração dos íons complexos  $[Ni(Cit)_2]^{4-}$  que, por ser uma espécie estável, sequestra o Ni, causando um retardamento na deposição de Ni, diminuição na concentração do complexo misto e consequente diminuição no teor de W na liga (BATHINI; PRASAD; WASEKAR, 2022; YOUNES-METZLER; ZHU; GILEADI, 2003). Conforme observado por Eliaz e Gileadi (2008) em valores de pH acima de 8 o teor de W nos revestimentos diminui acentuadamente. Segundo os autores, nessa faixa de pH o  $Cit^{3-}$  é a espécie predominante em solução e tende a formar diferentes complexos com o Ni, tais como  $[Ni(Cit)]^-$  e  $[Ni(Cit)_2]^{4-}$ . Eles destacam que a deposição do Ni a partir do primeiro complexo é totalmente possível, porém, a partir do segundo é inviável.

Portanto, as afirmações dos autores citados acima estão em concordância com o exposto neste trabalho, indicando que o aumento na concentração de íons tungstato ( $WO_4^{2-}$ ) livres em solução e consequente diminuição na concentração do complexo misto é devido ao aumento da concentração de complexos níquel-citrato. Por outro lado, em meio alcalino, o teor de Ni na liga tende a aumentar, uma vez que ele pode depositar-se por outros caminhos paralelos, além do complexo misto, como por exemplo  $[Ni(Cit)]^-$  (BATHINI; PRASAD; WASEKAR, 2022; OBRADOVIĆ; STEVANOVIĆ; DESPIĆ, 2003; ONG; BLACKWOOD; LI, 2019; YOUNES; GILEADI, 2002; YOUNES-METZLER; ZHU; GILEADI, 2003).

Sabe-se que as ligas de Ni-W possuem propriedades semelhantes às das ligas de Ni-Mo e, além disso, ambas as ligas possuem um fenômeno de codeposição semelhante (a codeposição induzida) (BRENNER, 1963; ELIAZ; GILEADI, 2008; VAZ, 2007). Adicionalmente, Brenner relata que a maioria das propostas que visam explicar os mecanismos de codeposição induzida para ligas de Mo também podem ser utilizados para as ligas de W, e vice-versa (BRENNER, 1963).

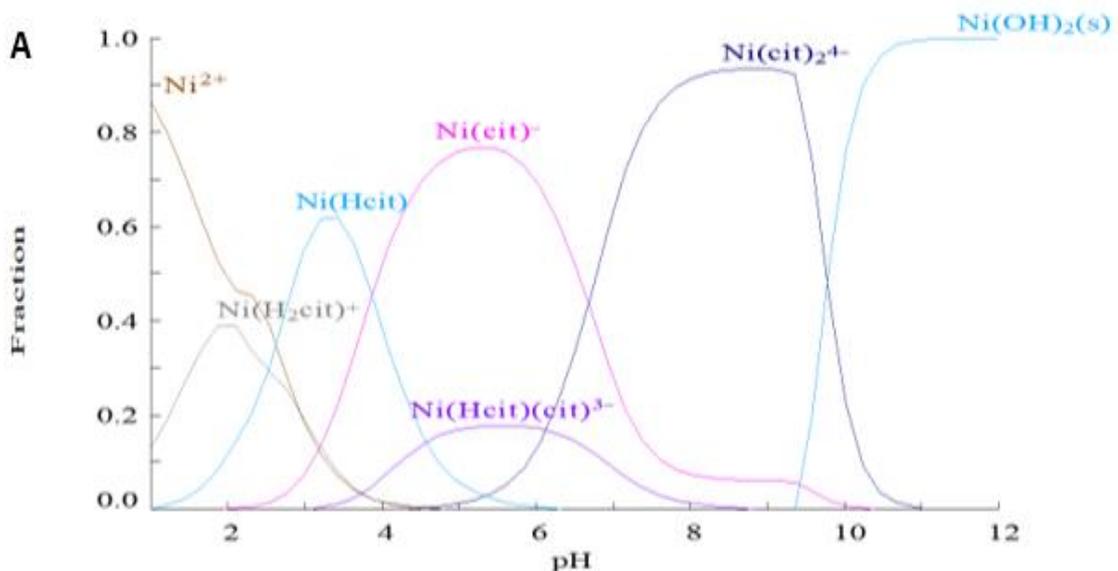
Eliaz e Gileadi (2008) propõem que o mecanismo de codeposição para as ligas Ni-W é semelhante ao mecanismo para as ligas Ni-Mo, havendo a formação de um precursor solúvel (complexo misto), responsável pela eletrodeposição do metal. Além disso, os autores afirmam que a formação das espécies complexas

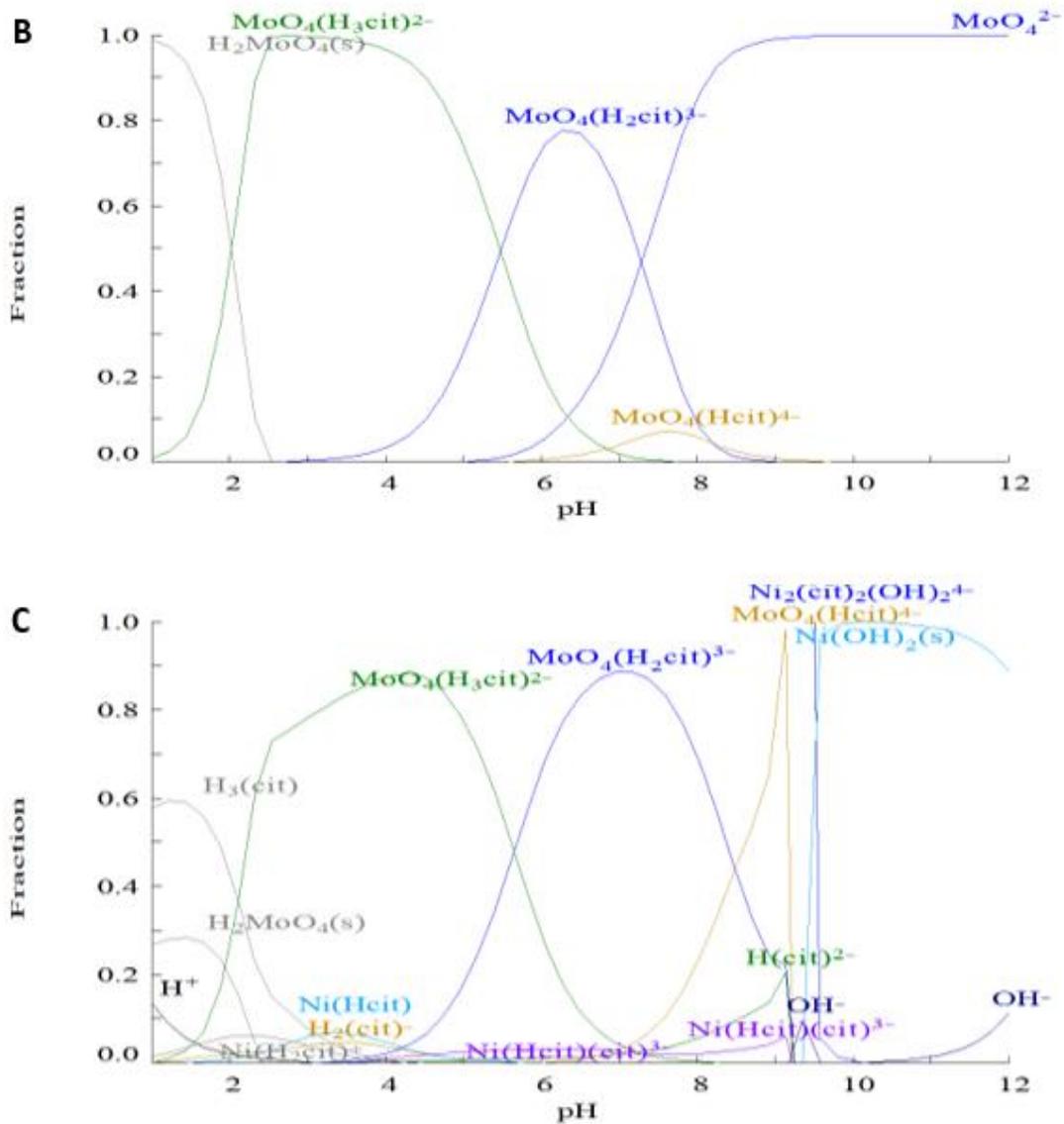
$[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H}_n)]^{(n-5)}$  e  $[(\text{MoO}_4)(\text{Cit})(\text{H}_n)]^{(n-5)}$  em função do pH da solução eletrolítica são semelhantes (não idênticas).

Levando em consideração as semelhanças das propriedades e da formação das espécies complexas na codeposição das ligas de Ni-W e Ni-Mo, foi construído diagramas Hydra e Medusa a fim de simular a formação das espécies em função do pH da solução (FILGUEIRA DE ALMEIDA et al., 2021). Para tanto, foram utilizados: íon citrato  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$   $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . O íon molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , foi utilizado como substituto para o íon tungstato,  $\text{WO}_4^{2-}$ , considerando as semelhanças relatadas anteriormente. As concentrações foram as utilizadas na produção da solução eletrolítica neste trabalho. No caso da concentração de molibdato foi usado a mesma concentração do tungstato de sódio.

A figura 17A–C mostra a simulação da formação de complexos solúveis entre os íons citrato ( $\text{Cit}^{3-}$ ), íons níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e íons molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ).

**Figura 17.** Diagramas de distribuição de espécies para (A)  $\text{Ni}^{2+}$ , (B)  $\text{MoO}_4^{2-}$  e (C) compostos de citrato com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$





Pode-se observar na figura 17A que a espécie  $[\text{Ni}(\text{Cit})]^-$  está presente na faixa de pH de 2 a 10, sendo predominante na faixa de 4 a 6,5. A espécie  $[\text{Ni}(\text{Cit})_2]^{4-}$  está presente no meio na faixa de pH de 5 a 11, sendo que na faixa de 7 a 9,8 essa é a espécie predominante. O comportamento do diagrama para essas espécies confirma que o aumento do conteúdo de Ni e consequente diminuição de W na liga em meio alcalino se deve, em parte, a deposição paralela do Ni por meio do  $[\text{Ni}(\text{Cit})]^-$  e também ao sequestro do Ni pela espécie  $[\text{Ni}(\text{Cit})_2]^{4-}$  dificultando a formação do complexo misto e, conseqüentemente, diminuindo a deposição do W, conforme discutido anteriormente.

Na figura 17B observa-se a formação da espécie  $[(\text{MoO}_4)(\text{Cit})(\text{H}_n)]^{(n-5)}$  dependendo do pH. O complexo triplamente protonado  $[(\text{MoO}_4)(\text{Cit})(\text{H}_3)]^{2-}$  está presente em solução na faixa de pH de 0,2 a 7,3 aproximadamente. Essa espécie é predominante na faixa de pH por volta de 2,3 a 5,3. O complexo duplamente protonado  $[(\text{MoO}_4)(\text{Cit})(\text{H}_2)]^{3-}$  está presente na faixa de pH por volta de 3,3 a 8,6, tendo predominância entre 5,7 e 7,2. A espécie  $[(\text{MoO}_4)(\text{Cit})(\text{H}_1)]^{4-}$ , por sua vez, está presente em baixas concentrações na faixa de pH por volta de 6 a 9. Note que, com o aumento da acidez do meio o número de prótons no complexo aumenta e, em consequência, sua carga é diminuída. O  $\text{MoO}_4^{2-}$  está presente em solução na faixa de pH de aproximadamente 5,5 a 12, sendo predominante de 7,6 a 12.

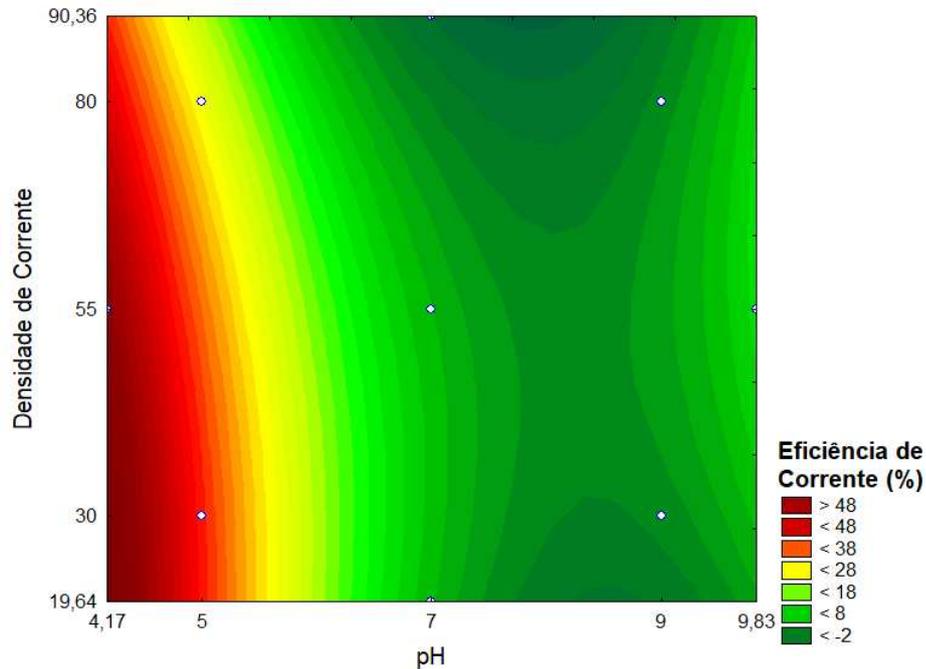
Como esperado, a distribuição das espécies de Mo em função do pH, apresentada no diagrama (figura 17B), está de acordo com os mecanismos de codeposição proposto para o W neste trabalho. Logo, pode-se afirmar que o aumento do teor de W na liga em meio ácido ocorre em virtude da diminuição da carga do complexo de W (o que leva a diminuição da repulsão eletrostática entre os complexos de W e de Ni formando mais rapidamente o complexo misto) que pode ser comprovado pelo comportamento da figura 17B.

Considerando que a distribuição das espécies de W em função do pH da solução possuem um comportamento semelhante ao das espécies de Mo (figura 17B), pode-se dizer que os diagramas de distribuição de espécies apresentados na figura 17A–C confirmam o mecanismo proposto para explicar o fenômeno de codeposição induzida da liga Ni-W.

## 4.2 Eficiência de corrente catódica

Os melhores valores de eficiência de corrente (EC) foram obtidos para os experimentos realizados em faixas de pH ácidas e densidades de corrente baixas, conforme observa-se na figura 18.

**Figura 18.** Curva de contorno para a eficiência de corrente (EC), em função das variáveis pH e densidade de corrente



A influência da variável pH sobre a EC foi superior a influência da densidade de corrente. O experimento que apresentou a EC máxima obtida de 81,14%, foi conduzido a pH 4,17 e densidade de corrente 55 mA.cm<sup>-2</sup> (Exp. 5).

Estes resultados estão em contraste com alguns relatos na literatura, onde é afirmado que a EC tende a melhorar com o aumento do pH da solução (ALLAHYARZADEH et al., 2016b; BRATOEVA; ATANASOV, 2000). Wu et al. (2003) observaram que um aumento no pH de 5,5 para 7,5 levou a um aumento significativo da EC. Condições ótimas de pH (9,0) e densidade de corrente (35 mA.cm<sup>-2</sup>) foram obtidos por Santana et al. (2006) para a EC no processo de eletrodeposição da liga Ni-W-B.

Em outro estudo, Santana, Prasad e Santana (2003) observaram que a melhor EC para o processo de eletrodeposição da liga Ni-W-B foi obtida numa temperatura de 50 °C, densidade de corrente de 50 mA.cm<sup>-2</sup>, utilizando pH fixo em 8,5. Os autores afirmaram que valores superiores ao valor ótimo de densidade de corrente causou a obtenção de depósitos de baixa qualidade e, além disso, o aumento da temperatura até 50 °C contribuiu positivamente para o aumento da EC, sendo responsável pela diminuição da polarização.

A diminuição da EC em meio ácido geralmente ocorre devido a reações de desprendimento de hidrogênio, uma vez que a corrente aplicada é gasta num processo paralelo à redução dos metais (redução de íons hidrogênio). Portanto, a tendência da EC é diminuir em meio ácido, onde a concentração de  $H^+$  é mais abundante e aumentar em meio alcalino, com a diminuição dos íons  $H^+$  (GAO; LIU; KOU, 2015; GONÇALVES et al., 2021).

Resultados semelhantes aos obtidos neste estudo foram relatados por Oliveira et al. (2021) – vale ressaltar que eles trabalharam com a liga ternária Ni-W-Co, variando pH, densidade de corrente e temperatura. Os autores destacaram que a combinação entre a temperatura mais elevada de 55 °C e pH ácido favoreceu o aumento da EC, visto que em temperaturas elevadas a polarização, que ocorre devido à alta concentração de íons na superfície do catodo, tende a diminuir.

Embora neste presente estudo a temperatura não seja um parâmetro variável, é possível que a combinação entre a temperatura (60 °C) e pH ácido tenha contribuído para o aumento da EC, levando em consideração uma possível diminuição da polarização. De fato, temperaturas mais elevadas geralmente possuem efeito positivo na EC, principalmente em revestimentos depositados a partir de compostos complexos, sendo responsável por uma diminuição na polarização (SANTANA; PRASAD; SANTANA, 2003).

A influência da densidade de corrente na EC, neste trabalho, pode ser observada claramente quando se compara os Exps. 7, 8, 9 e/ou 10. Tais experimentos foram todos conduzidos a pH 7, modificando-se apenas a densidade de corrente. O Exp. 7, por exemplo, foi conduzido a 19,64 mA.cm<sup>-2</sup> e apresentou EC de 12,18%. Para o Exp. 8, que foi conduzido a 90,36 mA.cm<sup>-2</sup>, foi obtido uma EC de 2,48%; já os Exps. 9 e 10, ambos conduzidos a 55 mA.cm<sup>-2</sup>, apresentaram EC de 4,00 e 3,98% respectivamente. Observa-se, portanto, que o aumento da densidade de corrente afeta diretamente a EC causando uma diminuição.

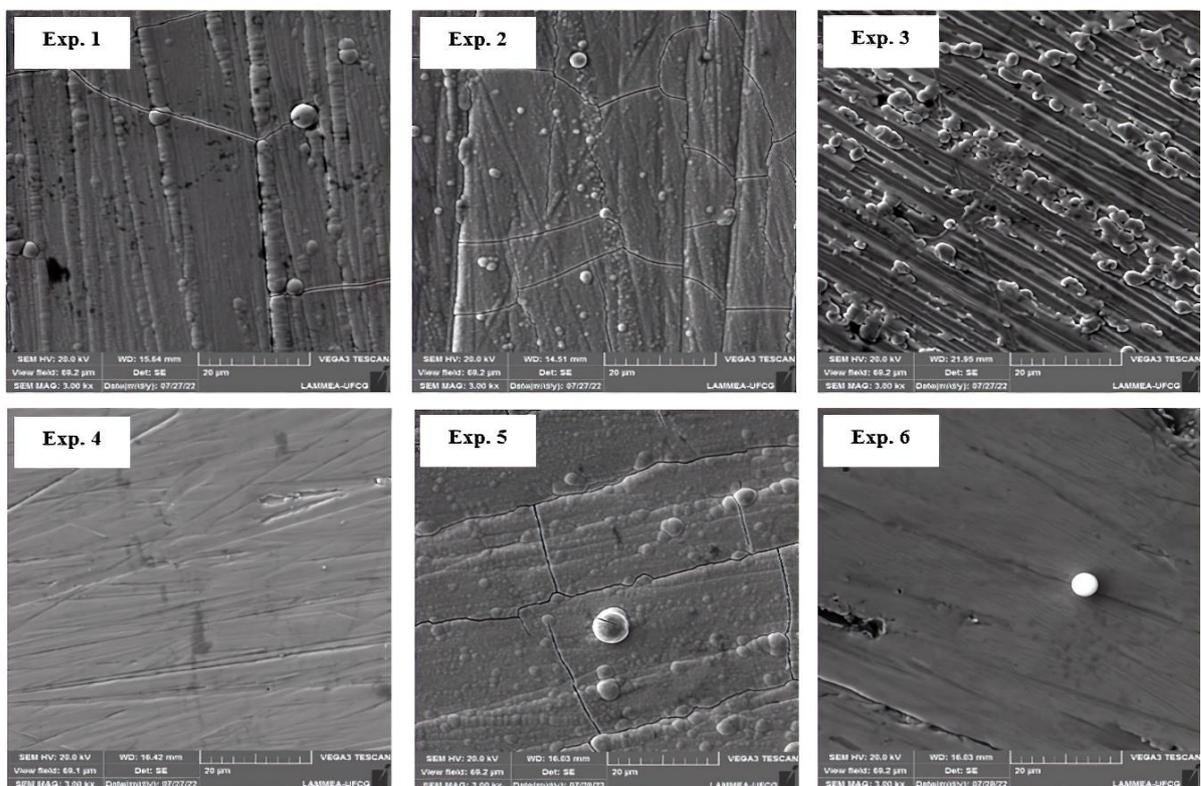
Em concordância com esses resultados, é relatado na literatura que o aumento da densidade de corrente do processo de eletrodeposição promove um decaimento na EC, pois pode ser responsável por um aumento na evolução de hidrogênio (OLIVEIRA et al., 2021; SALEHIKAHRIZSANGI et al., 2018). Krishnan et al. (1995) relataram que ao aumentarem a densidade de corrente a EC diminuiu consideravelmente. Sriraman, Ganesh Sundara Raman e Seshadri (2007a) também

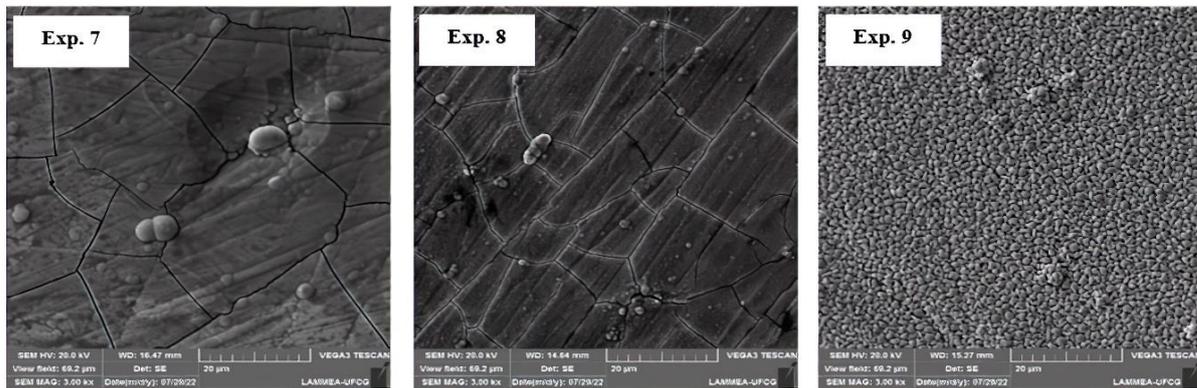
relataram um decaimento na EC com o aumento da densidade de corrente. Os autores atribuíram as baixas ECs obtidas no processo (máxima de 35%) à evolução de hidrogênio, que nesse caso é, provavelmente, decorrente do aumento da densidade de corrente, uma vez que as eletrodeposições foram conduzidas a pH 8,5 (meio alcalino).

## 4.2 Características superficiais dos revestimentos

A morfologia superficial dos revestimentos correspondentes a diferentes teores de W foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na figura 19 são apresentadas as imagens de superfície obtidas para os Exps. 1 a 9 com ampliação de 3000x. A imagem do Exp. 10 foi omitida em virtude dos Exps. 9 e 10 serem iguais e apresentaram superfícies semelhantes.

**Figura 19.** Morfologia da superfície dos revestimentos de Ni-W obtidos em diferentes valores de pH e densidade de corrente: (Exp. 1) pH 5 e  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (Exp. 2) pH 5 e  $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (Exp. 3) pH 9 e  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (Exp. 4) pH 9 e  $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (Exp. 5) pH 4,17 e  $55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$





Na figura 19 observa-se que foram obtidos diferentes tipos de morfologia superficial para os revestimentos de Ni-W. Os revestimentos 1, 5 e 7, mais ricos em W (31, 29 e 28 at.% respectivamente), apresentaram microfissuras. Provavelmente esse comportamento ocorra devido ao aumento no teor de W, causando um aumento da tensão interna do revestimento. Resultados semelhantes foram relatados na literatura, onde observou-se que o aumento no teor de W na liga contribuiu para o surgimento de microfissuras no revestimento (MACHADO OLIVEIRA et al., 2019). Além disso, observa-se que os demais experimentos, mais empobrecidos em W, com exceção dos Exps. 2 e 8, apresentaram, em alguns casos, superfície relativamente lisa e homogênea, em outros, observa-se a presença de nódulos; e o Exp. 9 apresentou superfície granular.

Os Exps. 2 e 8, embora não tenham apresentado alto teor de W, também apresentaram microfissuras. O Exp. 2 foi realizado em pH 5 e densidade de corrente de  $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e o Exp. 8 em pH 7 e  $90,36 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Nesse caso, em densidades de corrente superiores a  $55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e em meio neutro-ácido, o surgimento de microfissuras está, provavelmente, associado a uma possível elevação na redução de íons hidrogênio que, além da tensão residual, pode ser uma provável causa da formação de microfissuras em altas densidades de corrente.

Há relatos na literatura de que tanto o aumento da densidade de corrente como o pH em faixas mais ácidas contribuem para o aumento das reações de evolução de hidrogênio (REH) no processo de eletrodeposição da liga Ni-W, que são causadoras do acúmulo de tensões de tração interna que, subsequentemente, são liberadas pela formação de microfissuras no revestimento (GAO; LIU; KOU, 2015; MIZUSHIMA et al., 2005; SALEHIKAHRIZSANGI et al., 2018).

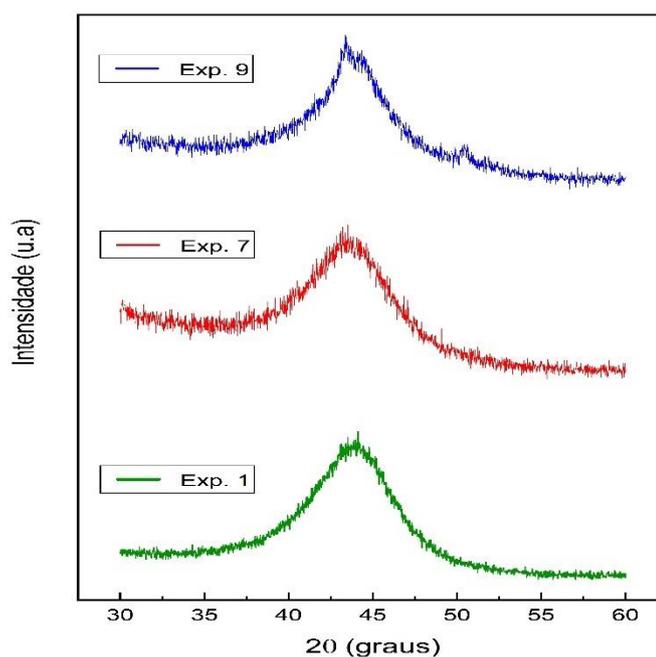
Resultados semelhantes aos apresentados aqui, foram obtidos por Eliaz, Sridhar e Gileadi (2005), onde os autores atribuíram a formação de microfissuras nos revestimentos à fragilização por hidrogênio e tensão residual, devido ao aumento da densidade de corrente. Por fim, ao analisarem o efeito da composição química na microestrutura de revestimentos de Ni-W, Gao et al. (2022) observaram que o aumento do teor de W dificulta a obtenção de revestimentos sem microfissuras. Além disso, os autores afirmaram que a tensão residual também contribuiu para o surgimento de trincas nos revestimentos, e ao diminuir a densidade de corrente os revestimentos apresentaram superfícies livres de trincas.

### 4.3 Análise de difração de raios X

Os resultados da morfologia da liga, obtidos por Difração de Raios X (DRX), mostraram que as ligas Ni-W estudadas são amorfas. A fase amorfa é caracterizada pela formação de uma banda larga de 40 a 50 graus com um cume largo em  $2\theta$  igual a 44 graus. A figura 20 mostra os diagramas de algumas amostras representativas, selecionadas de acordo com o teor de W. A omissão dos demais padrões de difratograma deve-se ao fato deles seguirem o mesmo comportamento dos que foram selecionados.

**Figura 20.** Difratograma de DRX de ligas amorfas de Ni-W com diferentes composições químicas:

Exp. 1: Ni<sub>69</sub>W<sub>31</sub>, Exp. 7: Ni<sub>72</sub>W<sub>28</sub> e Exp. 9: Ni<sub>89</sub>W<sub>11</sub>



Como observa-se na figura 20, o padrão nos diagramas de DRX das amostras selecionadas indica que os revestimentos são amorfos independente do teor de W na liga. A formação de revestimentos amorfos de Ni-W é relativamente complexa, pois o mecanismo de nucleação é composto por diversas etapas, tais como: formação de centros de nucleação, crescimento e a junção desses centros formados, formação de fronteiras entre os grãos e a formação do revestimento contínuo (GRABCHIKOV; YASKOVICH, 2006).

É apontado também, na literatura, que a amorfização das ligas Ni-W ocorre com o aumento do teor de W (KRÓLIKOWSKI et al., 2009). Em revestimentos de Ni-W, esse fenômeno está relacionado com a introdução do W na rede cristalina do Ni, que acaba causando uma desorganização e conseqüente perda gradual na estrutura cristalina à medida que o teor de W cresce, atingindo o valor crítico (ALLAHYARZADEH et al., 2016b). Segundo Sriraman et al. (2006), o aumento do teor de W leva a um alargamento dos picos. Eles afirmam que a ocorrência desse fato se deve a diminuição do tamanho dos nódulos no depósito.

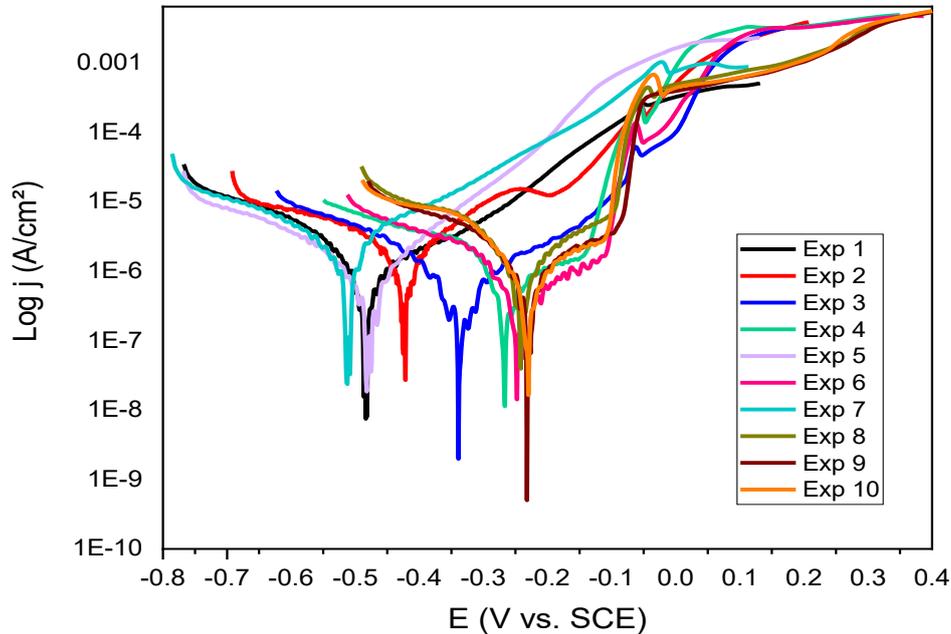
Portanto, observa-se que a microestrutura do revestimento de Ni-W é altamente dependente da composição química e das condições de obtenção do revestimento (GRABCHIKOV; YASKOVICH, 2006). Além desses fatores, de acordo com Królikowski et al. (2009), outro fator que influencia na microestrutura do revestimento é o tipo de surfactante utilizado na solução eletrolítica. Revestimentos amorfos de Ni-W obtidos por eletrodeposição podem apresentar ótimas propriedades físico-químicas.

De acordo com Yamasaki et al. (1998), tais revestimentos apresentam alta resistência à corrosão, estabilidade térmica e alta dureza. No entanto, por outro lado, devido à alta tensão interna esse tipo de revestimento também pode apresentar baixa resistência a corrosão, uma vez que a tensão contribui para a formação de microfissuras na superfície (KRÓLIKOWSKI et al., 2009; YAMASAKI et al., 1998).

#### **4.4 Resistência à corrosão**

A resistência a corrosão dos revestimentos obtidos nesse estudo foi avaliada pelas técnicas de PP e EIE. Os dados de polarização estão apresentados graficamente na figura 21 e quantitativamente na Tabela 5, em termos de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ).

**Figura 21.** Curvas de polarização potenciodinâmica para revestimentos de Ni-W em solução de NaCl 3,5%.



**Tabela 5.** Níveis reais e codificados do planejamento fatorial composto central  $2^2$  e os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Polarização Potenciodinâmica.

| Exp. | pH            | $j$ (mA.cm <sup>-2</sup> ) | $E_{corr}$<br>(V) | $i_{corr}$ (μA) | ba<br>(mV/dec) | bc<br>(mV/dec) |
|------|---------------|----------------------------|-------------------|-----------------|----------------|----------------|
| 1    | 5 (-1)        | 30 (-1)                    | -0,480            | 0,411           | 83             | 74             |
| 2    | 5 (-1)        | 80 (+1)                    | -0,425            | 0,586           | 65             | 61             |
| 3    | 9 (+1)        | 30 (-1)                    | -0,333            | 0,313           | 103            | 104            |
| 4    | 9 (+1)        | 80 (+1)                    | -0,266            | 0,302           | 89             | 59             |
| 5    | 4,17 (-1,414) | 55 (0)                     | -0,475            | 0,340           | 69             | 89             |
| 6    | 9,83 (+1,414) | 55 (0)                     | -0,247            | 0,224           | 96             | 73             |
| 7    | 7 (0)         | 19,64 (-1,414)             | -0,507            | 0,777           | 55             | 90             |
| 8    | 7 (0)         | 90,36 (+1,414)             | -0,232            | 0,390           | 116            | 86             |
| 9    | 7 (0)         | 55 (0)                     | -0,231            | 0,350           | 62             | 61             |
| 10   | 7 (0)         | 55 (0)                     | -0,229            | 0,451           | 93             | 74             |

Ao analisar os dados deve-se levar em consideração que em geral, um potencial de corrosão mais positivo e menor valor de corrente de corrosão indicam uma menor tendência termodinâmica de corrosão e, desta forma, o revestimento será

menos suscetível ao processo corrosivo. Então, de acordo com a figura 21 e a Tabela 5 os revestimentos obtidos nas condições dos experimentos 1, 2, 5 e 7 apresentaram os potenciais de corrosão mais negativos e maiores valores de corrente de corrosão e, portanto, são menos resistentes a corrosão que os demais revestimentos analisados aqui. Já os revestimentos obtidos nas condições dos experimentos 4, 6, 8, 9 e 10 apresentaram os potenciais de corrosão mais positivos e menores valores de corrente de corrosão, sendo estes mais resistentes a corrosão.

Esses resultados estão alinhados com o discutido até o momento, pois os revestimentos menos resistentes a corrosão (experimentos 1, 5 e 7) foram os que apresentaram maior teor de W e microfissuras. A diminuição da resistência à corrosão com o aumento do teor de W na liga provavelmente está associada ao aumento das tensões internas no revestimento (MACHADO OLIVEIRA et al., 2019). De acordo com Królikowski et al. (2009), o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) torna-se mais negativo (mais reativo) à medida que o teor de W aumenta no revestimento. Porém, também é relatado na literatura que, nos revestimentos de Ni-W, a resistência a corrosão é melhorada aumentando-se o teor de W até 7,54 at.% e, à medida que o teor de W excede esse valor, a resistência a corrosão tende a diminuir. É dito, ainda, que esse fato ocorre devido ao refinamento dos grãos na microestrutura do revestimento, causado pelo aumento de W (SRIRAMAN; GANESH SUNDARA RAMAN; SESHADRI, 2007). Semelhantemente, Chianpairot et al. (2011) relataram que um aumento no teor de W até cerca de 6 at.% causou uma diminuição do tamanho de grão até 39 nm, o que levou a uma melhora da resistência à corrosão. No entanto, eles observaram que ao ultrapassar 6 at.% de W, a densidade de corrente de corrosão foi aumentada à medida que o tamanho do grão diminuiu.

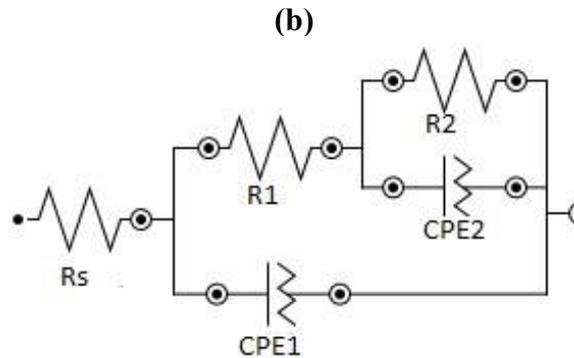
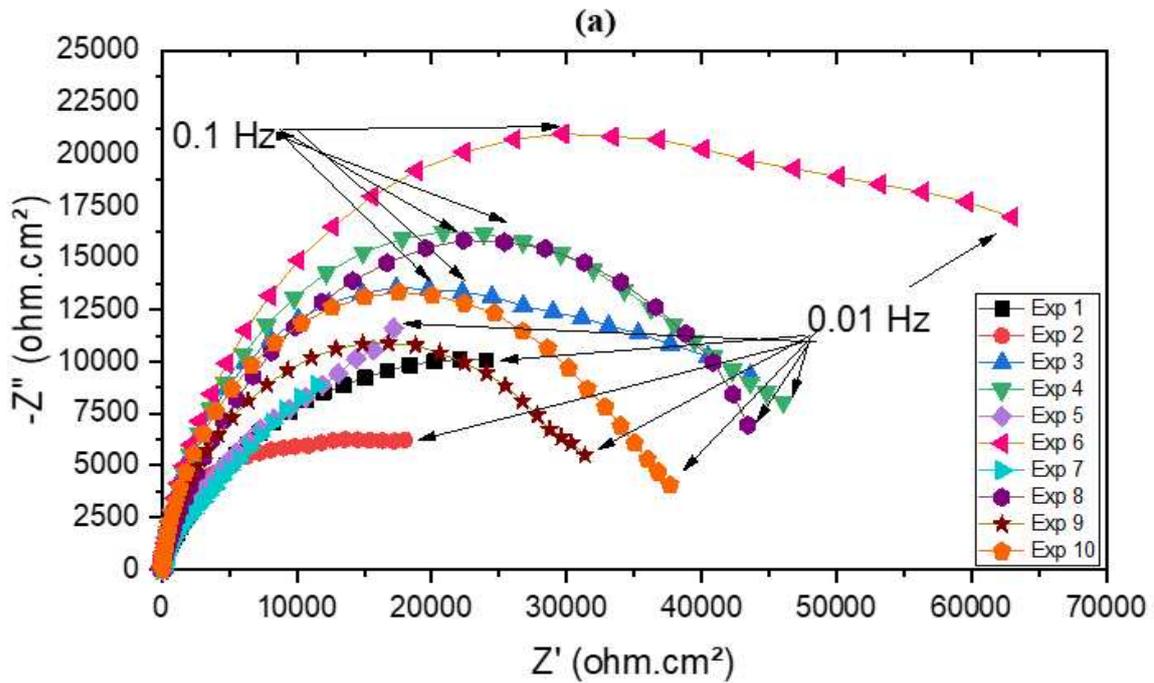
Os resultados também mostram que os revestimentos mais resistentes a corrosão, não apresentam microfissuras e possuem teores médios de W (11 a 19 at.%), com exceção do experimento 8 que apesar das microfissuras apresentou densidade de corrente e potencial de corrosão similares aos mais resistentes. No geral, observa-se que os valores de  $E_{corr}$  tenderam a tornar-se mais positivos para os experimentos realizados em meio alcalino e altas densidades de corrente. Nestas condições foram obtidos revestimentos empobrecidos em W, logo, uma diminuição no teor de W contribuiu para obtenção de revestimentos com valores de  $E_{corr}$  mais positivos (menos reativos ou mais nobres). Semelhantemente, Chianpairot et al. (2011) e

Alimadadi et al. (2009) relataram que o  $E_{\text{corr}}$  das ligas de Ni-W era deslocado para valores mais negativos com o aumento do teor de W na liga e, portanto, revestimentos mais empobrecidos em W apresentavam comportamento mais nobre.

Os dados obtidos pela técnica de PP ( $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$ ) foram muito próximos e desta forma, pode-se dizer que indicam apenas uma tendência termodinâmica sendo aconselhável avaliar os resultados obtidos pela técnica de EIE, considerada mais confiável por ser um método de análise não destrutivo e ser menos suscetível a interferência de sinal (LIU et al., 2022). Sendo assim, os resultados de EIE estão apresentados a seguir na forma de diagramas de Nyquist (figura 22).

A partir dos diagramas observa-se que todos os revestimentos apresentaram o mesmo padrão de arcos capacitivos quase semicirculares e este comportamento é característico do processo corrosivo dominado pela transferência de carga. No geral os diagramas apresentam a mesma tendência observada nas curvas de PP, os revestimentos obtidos nas condições dos experimentos 1, 2, 5 e 7 apresentaram os menores arcos capacitivos e conseqüentemente menor resistência a corrosão, com destaque para o experimento 2 que apresentou o pior desempenho anticorrosivo. Os revestimentos obtidos nas condições dos experimentos 4, 6, 8, 9 e 10 apresentaram arcos capacitivos maiores e conseqüentemente maior resistência a corrosão, com destaque para o experimento 6 que obviamente é o revestimento mais resistente a corrosão. Para quantificar esses resultados os diagramas de Nyquist foram ajustados através de um circuito elétrico equivalente (figura 22b) e os dados ajustados estão apresentados na tabela 6.

**Figura 22.** gramas de Nyquist **(a)** e circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE **(b)**



O circuito equivalente foi construído no software Nova 2.1.4, sendo composto pelos seguintes elementos:  $R_s$  (resistência da solução),  $R_1$  (resistência do revestimento),  $R_2$  (resistência a transferência de carga na interface metal/revestimento),  $CPE_1$  (elemento de fase constante do revestimento) e  $CPE_2$  (elemento de fase constante na interface metal/revestimento). Optou-se por utilizar o CPE no lugar da capacitância pura visando a obtenção de resultados de ajuste mais precisos.  $R_1$  representa a capacidade do revestimento resistir à infiltração da solução eletrolítica e  $R_2$  representa a resistência a transferência de carga na interface metal/revestimento e por esse motivo é habitual expressar a resistência a corrosão ( $R_p$ ) como a soma de  $R_1$  e  $R_2$  (GUO et al., 2021; LI et al., 2023).

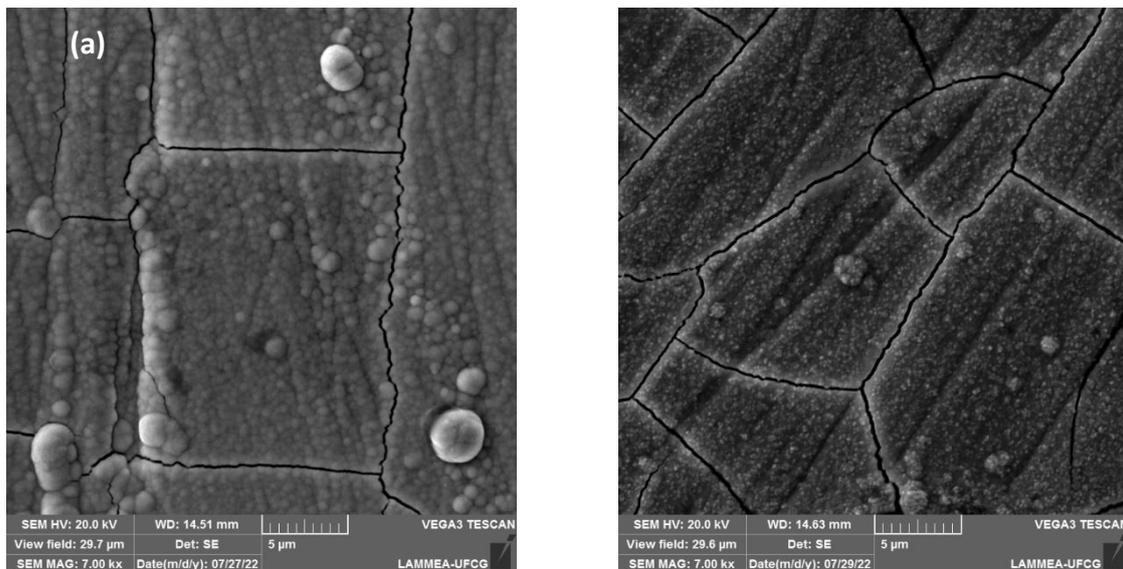
**Tabela 6.** Parâmetros do circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE

| Exp. | Rs<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | CPE1<br>( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ) | $n_1$ | CPE2<br>( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ) | $n_2$ | Rp<br>( $R_1 + R_2$ )<br>( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | X <sup>2</sup> |
|------|--------------------------------------|---|-------|---|-------|---|----------------|
| 1    | 45,1                                 | 22,47                                       | 0,90  | 277,60                                      | 0,52  | 43,27   | 0,01           |
| 2    | 44,9                                 | 47,14                                       | 0,90  | 1334,8                                      | 0,46  | 36,13   | 0,009          |
| 3    | 48,2                                 | 33,77                                       | 0,88  | 609,3                                       | 1,00  | 44,00   | 0,06           |
| 4    | 45,4                                 | 14,06                                       | 0,89  | 43,58                                       | 0,42  | 55,00   | 0,006          |
| 5    | 44,6                                 | 66,68                                       | 0,79  | 636,73                                      | 0,61  | 38,41   | 0,01           |
| 6    | 47,9                                 | 17,01                                       | 0,90  | 102,44                                      | 0,60  | 77,50   | 0,01           |
| 7    | 46,7                                 | 93,88                                       | 0,89  | 891,70                                      | 0,65  | 37,20   | 0,005          |
| 8    | 44,1                                 | 14,52                                       | 0,89  | 27,53                                       | 0,67  | 47,94   | 0,007          |
| 9    | 49,1                                 | 14,37                                       | 0,93  | 22,31                                       | 0,47  | 37,91   | 0,004          |
| 10   | 47,3                                 | 14,79                                       | 0,92  | 18,29                                       | 0,53  | 40,00   | 0,003          |

Os dados da tabela 6 confirmam que os experimentos foram realizados utilizando a mesma solução (NaCl 3,5%) em virtude da mínima variação do valor de Rs (44,1 a 49,1  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Os dados também revelam que o revestimento que apresentou maior resistência a corrosão foi o obtido nas condições do experimento 6 ( $\text{Ni}_{87}\text{W}_{13}$ ) e o revestimento com pior desempenho anticorrosivo foi o experimento 2 ( $\text{Ni}_{90}\text{W}_{10}$ ), apesar de apresentarem composição química semelhantes esses revestimentos diferem na morfologia. O mesmo comportamento é observado ao comparar os experimentos 2 ( $\text{Ni}_{90}\text{W}_{10}$ ) e 8 ( $\text{Ni}_{92}\text{W}_8$ ) que apesar da similaridade de composição química apresentaram comportamentos corrosivos distintos. Enquanto o revestimento obtido nas condições do experimento 2 apresentou o pior desempenho de corrosão, o revestimento obtido nas condições do experimento 8 apresentou desempenho similar aos revestimentos sem microfissuras. Na tentativa de elucidar o entendimento desse comportamento, ensaios de MEV com maior ampliação (7000x) foram realizados e as imagens estão apresentadas na figura 23. Observa-se que apesar das microfissuras o revestimento obtido nas condições do experimento 8 apresentou refinamento de cristais quando comparada ao revestimento obtido nas condições do experimento 2 e esse comportamento está associado ao aumento do

pH e aumento da densidade de corrente. Ou seja, os revestimentos obtidos nas condições de pH alcalino e altas densidades de corrente apresentam morfologia com refinamento de cristais e conseqüentemente são mais resistentes a corrosão.

**Figura 23.** Morfologia da superfície dos revestimentos de Ni-W obtidos nas condições do exp. 2 (a) e do exp. 8 (b) com ampliação de 7000x.



O revestimento obtido na condição do experimento 2 apesar de não ter um alto teor de W foi obtido em pH ácido (5) e alta densidade de corrente ( $80 \text{ mA/cm}^2$ ) e esses parâmetros provavelmente geraram tensões internas pelo processo de evolução de hidrogênio causando o surgimento de microfissuras. De acordo com a literatura, além da composição química há outros fatores que podem influenciar significativamente no comportamento de corrosão da liga, tais como imperfeições morfológicas e superficiais originadas pelas condições do processo de eletrodeposição. Essas condições incluem a temperatura, a densidade de corrente, pH, a preparação do substrato e a formulação da solução eletrolítica (KRÓLIKOWSKI et al., 2009; PANAGOPOULOS; PLAINAKIS; TSOUTSOVA, 2015).

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, revestimentos de Ni-W foram obtidos por eletrodeposição seguindo um planejamento fatorial composto central e após avaliação dos resultados foi possível concluir que:

A variação dos fatores pH e densidade de corrente afetou a composição química dos revestimentos de Ni-W. Nos níveis baixos do planejamento experimental, ou seja, baixas densidades de corrente e pH ácido, foram obtidos revestimentos ricos em W. Por outro lado, o aumento da densidade de corrente e pH favoreceu a deposição do Ni, sendo produzidos revestimentos mais empobrecidos em W nessas condições. A influência do pH na composição química se deu de acordo com as espécies complexas formadas.

A sinergia entre pH e densidade de corrente também foi influente na eficiência de corrente (EC), de forma que, em valores baixos de pH e densidade de corrente foram obtidas as melhores ECs, sendo que o máximo (81,14%) foi obtido no experimento 5, nas condições de pH 4,17 e densidade de corrente de 55 mA.cm<sup>-2</sup>.

Os revestimentos obtidos apresentaram diferentes morfologias, dependendo da composição química e das condições de deposição. Notou-se a formação de superfícies, em alguns casos, relativamente lisa e homogênea, em outros, a presença de nódulos. Além disso, observou-se a formação de microfissuras em revestimentos ricos em W. Em alguns casos, notou-se também a formação de microfissuras em revestimentos com baixo teor de W; nesses casos, esse fenômeno ocorre devido a tensão interna causada pelo aumento da densidade de corrente em banhos neutro-ácidos. As análises de DRX mostraram que os revestimentos obtidos eram amorfos independente do teor de W.

O comportamento corrosivo foi afetado pelo teor de tungstênio e pelo número de microtrincas. As curvas de polarização indicaram que os revestimentos mais resistentes à corrosão foram aqueles com teores médios de tungstênio (11 a 19 at.%) e sem microfissuras na superfície. Enquanto os revestimentos menos resistentes apresentaram os maiores teores de W (28 a 31 at.%) e microtrincas. Os dados de impedância indicaram que o revestimento obtido nas condições de pH alcalino (9,83) e densidade de corrente média (55 mA/cm<sup>2</sup>) apresentou a maior resistência a corrosão (77.50 kΩ.cm<sup>2</sup>). Já o revestimento obtido nas condições de pH ácido (5) e baixa densidade de corrente (30 mA/cm<sup>2</sup>) apresentou a pior resistência a corrosão (36,13

$k\Omega.cm^2$ ). Verificou-se também que os revestimentos obtidos nas condições de pH alcalino e altas densidades de corrente apresentam morfologia com refinamento de grãos e conseqüentemente são mais resistentes a corrosão.

Por fim conclui-se que através do planejamento fatorial foi possível otimizar as variáveis do processo de eletrodeposição (pH e densidade de corrente) e que o revestimento ótimo apresenta teor médio de tungstênio ( $Ni_{87}W_{13}$ ), morfologia lisa e homogênea e resistência a corrosão superior à do cromo duro.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTI, E. L. Desenvolvimento de Técnicas de Diagnóstico da Corrosão em pés de torres de linhas de Transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas. **Curitiba: Dissertação (Mestrado)–Programa de pós graduação em engenharia–PIPE**, 2004.

ALIMADADI, H. et al. Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni–W alloy. **Materials & Design**, v. 30, n. 4, p. 1356–1361, abr. 2009.

ALLAHYARZADEH, M. H. et al. Structure and wettability of pulsed electrodeposited Ni-W-Cu-( $\alpha$ -alumina) nanocomposite. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 525–533, 15 dez. 2016a.

ALLAHYARZADEH, M. H. et al. Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 978–1010, 15 dez. 2016b.

ALMEIDA, A. F. DE. O estudo da eletrodeposição de ligas de Ni-Mo utilizando gluconato de sódio como complexante. 2019.

AMANCIO, R. J.; SILVA, S. C.; NETO, A. F. DE A. Codeposição Induzida Usando Cobalto como Metal Indutor para Formação de Ligas de Tungstênio. **Intercorr**, p. 6, 2016.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. DE. **Atkins, físico-química**. Rio de Janeiro: Ltc, 2008. v. 2

BATHINI, L. et al. Influence of compositional and microstructural gradient on the wear performance of nanocrystalline Ni–W coatings. **Wear**, p. 205039, 28 jun. 2023.

BATHINI, L.; PRASAD, M. J. N. V.; WASEKAR, N. P. Development of continuous compositional gradient Ni-W coatings utilizing electrodeposition for superior wear resistance under sliding contact. **Surface and Coatings Technology**, v. 445, p. 128728, set. 2022.

BERA, P. et al. CHARACTERIZATION AND MICROHARDNESS OF ELECTRODEPOSITED Ni – W COATINGS OBTAINED FROM GLUCONATE BATH. **Surface Review and Letters**, v. 22, n. 01, p. 1550011, 22 fev. 2015.

BISWAL, H. J. et al. Recent advances in energy field assisted hybrid electrodeposition and electroforming processes. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, v. 38, p. 518–546, 1 ago. 2022.

BORGES PORTO, M. **Remoção de níquel de banhos desativados da galvanoplastia por meio de codeposição induzida para formação de ligas**

**metálicas de Ni-W resistentes à corrosão.** Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 31 ago. 2020.

BRATOEVA, M.; ATANASOV, N. Effect of sulfamate-citrate electrolyte pH on the Ni-W alloy electrodeposition. **Russian journal of electrochemistry**, v. 36, n. 1, p. 60–63, 2000.

BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys: principles and practice.** New York: Academic Press, 1963. v. 1

BRENNER, A.; COUCH, D. E.; WILLIAMS, E. K. Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel or cobalt. **J. Res. Nat. Bur. Stand**, v. 44, n. 1, p. 109, 1950.

CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W. et al. Hydraulic convey of iron ore slurry: Pipeline wear and ore particle degradation in function of pumping time. **Wear**, v. 450–451, p. 203272, 15 jun. 2020.

CARLETTO, J. S. Desenvolvimento de nova metodologia para extração de cádmio (II) utilizando sistema de extração com membrana líquida renovável e detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. 2012.

CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, jul. 2006.

CASTELLI, C. Z. **Desenvolvimento de ligas metálicas de Fe-Ni-W para aplicação como revestimento resistente à corrosão.** Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2019.

CECCONELLO, E. L. S. Morfologia e porosidade de níquel eletrodepositado em cobre. **UFMG, BELO HORIZONTE–MG**, 2006.

CHANDRASEKAR, M. S.; PUSHPAVANAM, M. Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 8, p. 3313–3322, mar. 2008.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. **Química**. 11. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013.

CHIANPAIROT, A. et al. Corrosion of nanocrystalline Ni–W alloys in alkaline and acidic 3.5wt.% NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 53, n. 3, p. 1066–1071, mar. 2011.

CRISTINA SILVA, S. **Estudo da influência de parâmetros operacionais na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni.** Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 21 nov. 2017.

CUNICO, M. W. M. et al. PLANEJAMENTO FATORIAL: UMA FERRAMENTA ESTATÍSTICA VALIOSA PARA A DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS NA PESQUISA CIENTÍFICA. **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1, 30 jun. 2008.

DA SILVA, C. R. P. et al. Chemical composition variation of the Ni–W alloy as a function of parameters used in the electrodeposition process. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2023.

DE LIMA-NETO, P. et al. Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni–W coatings. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 2078–2086, fev. 2010.

DÍAZ, S. I. L. **ESTUDO DO MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO ANÔMALA DE LIGAS ZINCO-FERRO EM MEIO DE SULFATO**. [s.l.] COPPE/UFRJ, 2003.

ELIAZ, N.; GILEADI, E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. Em: **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York, NY: Springer New York, 2008. p. 191–301.

ELIAZ, N.; SRIDHAR, T. M.; GILEADI, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 14, p. 2893–2904, maio 2005.

FERREIRA, D. L. et al. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Princípios Básicos e Algumas Aplicações. 2023.

FILGUEIRA DE ALMEIDA, A. et al. Establishing relationships between bath composition and the properties of amorphous Ni–Mo alloys obtained by electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, p. 161595, 25 dez. 2021.

GAO, S.; LIU, Y.; KOU, X. Effect of electrolyte pH and deposition time on the microstructure and magnetic properties of electrodeposited Fe<sub>2</sub>CoSn Heusler alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 8727–8737, 2015.

GAO, Z. et al. Electrodeposited Ni–W coatings as the effective reaction barrier at Ga–21.5In–10Sn/Cu interfaces. **Surfaces and Interfaces**, v. 30, p. 101838, 1 jun. 2022.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

GIGA, A. et al. Demonstration of an inverse Hall–Petch relationship in electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys through tensile testing. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 2, p. 143–146, jul. 2006.

GONÇALVES, S. L. A. et al. Eletrodeposição de ligas Mn–Co em aço inoxidável ferrítico AISI 430 a partir da reciclagem de baterias íon–Li: aplicação em interconectores das PaCOS. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 4, 2021.

GRABCHIKOV, S. S.; YASKOVICH, A. M. Effect of the structure of amorphous electrodeposited Ni–W and Ni–Co–W alloys on their crystallization. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2006, n. 1, p. 56–60, jan. 2006.

GUO, L. et al. Fabrication of low-cost Ni–P composite coating on Mg alloys with a significant improvement of corrosion resistance: Critical role of mitigating the galvanic contact between the substrate and the coating. **Corrosion Science**, v. 183, p. 109329, 1 maio 2021.

- HARB, S. V. et al. Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, p. 123219, 1 mar. 2020.
- HASEEB, A. S. M. A.; BADE, K. LIGA fabrication of nanocrystalline Ni-W alloy micro specimens from ammonia-citrate bath. **Microsystem Technologies**, v. 14, n. 3, p. 379–388, 2008.
- HEMKER, K. B. Æ. J. A. Æ. K. J. Thermal stability of electrodeposited LIGA Ni – W alloys for high temperature MEMS applications. p. 1531–1536, 2008.
- IWASAKI, H.; HIGASHI, K.; NIEH, T. G. Effect of Solid-Solution W Addition on the Nanostructure of Electrodeposited Ni. **MRS Proceedings**, v. 740, p. I3.28, 11 fev. 2002.
- JUŠKĖNAS, R. et al. XRD, XPS and AFM studies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni–W alloy. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 3, p. 1435–1442, nov. 2006.
- KOCH, G. H. et al. **Corrosion cost and preventive strategies in the United States**. [s.l.] United States. Federal Highway Administration, 2002.
- KOUSHIK, B. G. et al. Review on modelling of corrosion under droplet electrolyte for predicting atmospheric corrosion rate. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 62, p. 254–267, 30 jan. 2021.
- KRISHNAN, R. M. et al. Electrodeposition of nickel-tungsten alloys. **Metal Finishing**, v. 93, n. 7, p. 33–39, jul. 1995.
- KRÓLIKOWSKI, A. et al. Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel–tungsten alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 2, p. 263–275, 7 fev. 2009.
- LATTMANN, B. H.; ALVES, K. M. P. **Corrosão: princípios, análises e soluções**. 1ª ed. Curitiba: InterSaberes, 2020.
- LI, Z. et al. Study on mechanical and corrosion resistance of Ni-W-P composite coating reinforced by cationic cubic boron nitride. **Surface and Coatings Technology**, v. 468, p. 129754, 15 set. 2023.
- LIU, B. et al. Study on wear resistance and corrosion resistance of zirconium phenylphosphonate reinforced Ni–W composite coating. **Applied Surface Science**, v. 603, p. 154483, 30 nov. 2022.
- LOPES, I. M. F. Avaliação do desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado em extratos aquosos de solo. 2012.
- MACHADO OLIVEIRA, J. A. et al. ESTUDO DO EFEITO DO PH DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA LIGA NI-W OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO. **Educação, Ciência e Saúde**, v. 6, n. 1, p. 16, 5 set. 2019.
- MATLAKHOV, A. N. **Corrosão e proteção dos materiais**. 1ª ed. Jundiaí, SP: Paco, 2021.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão eletroquímica A corrosão eletroquímica é um pro. **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**, 2004.

MERIBOUT, M. et al. Online monitoring of structural materials integrity in process industry for I4.0: A focus on material loss through erosion and corrosion sensing. **Measurement**, v. 176, p. 109110, 1 maio 2021.

MIZUSHIMA, I. et al. Development of a new electroplating process for Ni–W alloy deposits. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 5, p. 888–896, 10 nov. 2005.

MORAES, A. R. DE. **Eletrodeposição e Caracterização de Sistemas Granulares Híbridos Metal Ferromagnético Semicondutor ZnSe:Fe e ZnSe:Co**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2002.

OBRADOVIĆ, M. D.; STEVANOVIĆ, R. M.; DESPIĆ, A. R. Electrochemical deposition of Ni–W alloys from ammonia–citrate electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 552, p. 185–196, jul. 2003.

OLIVEIRA, A. L. M. et al. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni–W–Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 697–703, 15 jan. 2015.

OLIVEIRA, M. C. L. DE et al. **Investigação sobre o Efeito da taxa de Varredura do Ensaio de Polarização Potenciodinâmica e da Concentração de Íons Cloreto sobre o Comportamento de Corrosão do Aço Inoxidável AISI 304**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...**2016.

OLIVEIRA, J. A. M. **AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DENSIDADE DE CORRENTE, TEMPERATURA E pH DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA LIGA Ni-W-Co OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**. [s.l.] Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

OLIVEIRA, J. A. M. et al. Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.

OLIVEIRA, J. A. M. et al. Estudo Do Efeito Do pH Do Banho Eletrolítico Nas Propriedades Da Liga Ni-W Obtida Por Eletrodeposição. **Educação, Ciência e Saúde**, v. 6, n. 1, p. 16, 2019.

OLIVEIRA, J. A. M. et al. Otimização do banho eletrolítico utilizado no processo de eletrodeposição da liga de Ni-W. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e478997331, 26 ago. 2020.

OLIVEIRA, J. A. M. et al. Effect of current density, temperature and bath pH on properties of Ni–W–Co alloys obtained by electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 853, p. 157104, 5 fev. 2021.

ONG, C. Y. A.; BLACKWOOD, D. J.; LI, Y. The effects of W content on solid-solution strengthening and the critical Hall-Petch grain size in Ni-W alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 357, p. 23–27, jan. 2019.

PANAGOPOULOS, C. N.; PLAINAKIS, G. D.; TSOUTSOUVA, M. G. Corrosion of Nanocrystalline Ni-W Coated Copper. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 05, n. 02, p. 65–72, 2015.

PARANHOS, R. M. V. Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico. 2010.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of electrochemical deposition**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D. Induced Codeposition: II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 3, p. 893–899, 1 mar. 1996.

PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D. Induced Codeposition: III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt, and Iron. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 5, p. 1672–1680, 1 maio 1997.

PORTO, M. B. Otimização do processo de eletrodeposição e caracterização físico-química das ligas metálicas de Fe-W, Ni-W e Co-W. Optimization of process electroplating and physicochemical characterization of metallic alloy of Fe-W, Ni-W and Co-W. 2016.

PRAMOD KUMAR, U. et al. Anti-corrosion and microstructural properties of Ni-W alloy coatings: effect of 3,4-dihydroxybenzaldehyde. **Heliyon**, v. 5, n. 3, p. e01288, mar. 2019.

PRASAD, S.; MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4–7, p. 423–432, dez. 2000.

QUEIROGA, R. A. **Obtenção e caracterização da liga Ni-Co-P obtida por eletrodeposição**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2019.

RABÓCZKAY, T. **Iniciação à Eletroquímica**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2020.

ROLIM, D. M. DE O. Aplicação da técnica polarização potenciodinâmica linear em análises de corrosão de revestimentos de cromo duro em meio aquoso contendo cloreto. 2021.

SALEHIKAHRIZSANGI, P. et al. Highly hydrophobic Ni-W electrodeposited film with hierarchical structure. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 626–635, jun. 2018.

SANCHES, L. S. **Estudo do processo de eletrodeposição e caracterização de ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W com aplicações tecnológicas**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2008.

SANTANA, R. A. C. DE. Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão. 2007.

SANTANA, R. A. C. DE et al. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 360–365, mar. 2007a.

SANTANA, R. A. C. et al. Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W–B amorphous alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 1, p. 105–113, 10 jan. 2006.

SANTANA, R. A. C. et al. **Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão** *Quim. Nova*. [s.l.: s.n.].

SANTANA, R. A. C. et al. Otimização dos constituintes do banho eletrolítico da liga Ni-Mo obtida por eletrodeposição. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 5, n. 2, 2010.

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M. **Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <[www.scielo.br/eq](http://www.scielo.br/eq)>.

SANTOS, A. X. **Estudo do comportamento da resistência à corrosão da liga ni-w obtida pelo processo de eletrodeposição sobre aços API 5L X70**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 1018.

SASSI, W. et al. Comparative study of protective nickel–tungsten deposit behavior obtained by continuous and pulsed currents from citrate–ammonia media. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19–20, p. 4235–4241, maio 2012.

SATPATHY, B. et al. Structural and mechanical characterization of nano-structured CuAg bimetallic coatings developed from a novel thiourea-based electroplating bath. **Materials Characterization**, v. 189, p. 112011, 1 jul. 2022.

SILVA, C. R. P. et al. **Avaliação da influência do ph da solução eletrolítica na composição química da liga ni-w obtida por eletrodeposição**. VII CONAPESC. **Anais...** Campina Grande: Realize Editora, 2022a.

SILVA, C. R. P. et al. UMA REVISÃO SOBRE A INFLUÊNCIA E A RELAÇÃO ENTRE PH, COMPOSIÇÃO ELETROLÍTICA E PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS DE NI-W. Em: **Ciência e democracia - o que essa relação depende de nós?** [s.l.] Editora Realize, 2022b.

SILVA, C. R. P. DA et al. Chemical composition variation of the Ni–W alloy as a function of parameters used in the electrodeposition process. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 0123456789, 2023.

SILVA, G. M. M. DE C. **Metais e Ligas Metálicas: Uma abordagem experimental no secundário**. 2007.

SOUSA, M. B. DE. **Estudo da caracterização da liga Cu-Zn-Ni obtida pelo processo da eletrodeposição**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2015.

SOUTO, J. I. V. DE et al. **EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NA ELETRODEPOSIÇÃO DE NI-W UTILIZANDO CITRATO DE SÓDIO**. [s.l.: s.n.].

SRIRAMAN, K. R.; GANESH SUNDARA RAMAN, S.; SESHADRI, S. K. Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 418, n. 1–2, p. 303–311, fev. 2006.

SRIRAMAN, K. R.; GANESH SUNDARA RAMAN, S.; SESHADRI, S. K. Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. **Materials Letters**, v. 61, n. 3, p. 715–718, fev. 2007a.

SRIRAMAN, K. R.; GANESH SUNDARA RAMAN, S.; SESHADRI, S. K. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 460–461, p. 39–45, jul. 2007b.

SURESHA, S. J. et al. The influence of tungsten on the thermal stability and mechanical behavior of electrodeposited nickel MEMS structures. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 12, p. 1141–1144, 2010.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2013.

TOMA, H. E. **Energia, estados e transformações químicas**. São Paulo: Blucher, 2013.

TORABINEJAD, V. et al. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 841–859, jan. 2017.

TSYNTSARU, N. et al. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 6, p. 491–520, 1 nov. 2012.

VAZ, G. L. **Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de Revestimentos de Ni-Mo e Ni-W**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2007.

VIEIRA, P. S. **Avaliação da eletrodeposição do banho de cobre ácido na produção de semijoias e folheados**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

WANG, H. et al. Electrodepositing amorphous Ni-W alloys for MEMS. **Microelectronic Engineering**, v. 87, n. 10, p. 1901–1906, 2010.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. São Paulo: Edusp, 2013.

WU, Y. et al. Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni–W alloy coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 173, n. 2–3, p. 259–264, ago. 2003.

XU, J. L. et al. Effect of pore sizes on the microstructure and properties of the biomedical porous NiTi alloys prepared by microwave sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, p. 137–142, 5 out. 2015.

YAMASAKI, T. et al. Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization. **Nanostructured Materials**, v. 10, n. 3, p. 375–388, abr. 1998.

YOUNES, O.; GILEADI, E. Electroplating of Ni/W Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 2, p. C100, 2002.

YOUNES-METZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 18, p. 2551–2562, 1 ago. 2003.

ZANONI, M. et al. PANORAMA DA ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA NO BRASIL. **Química Nova**, 2017.

ZHANG, X. MAN et al. Corrosion resistances of metallic materials in environments containing chloride ions: A review. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 32, n. 2, p. 377–410, 1 fev. 2022.

ZHOU, Q. et al. Estimation of corrosion failure likelihood of oil and gas pipeline based on fuzzy logic approach. **Engineering Failure Analysis**, v. 70, p. 48–55, dez. 2016.

ZHOU, Q. et al. Morphology, Structure, Microhardness and Corrosion Resistance of Ni-W Coating Annealed in Hydrogen and Argon Atmosphere. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 6, p. 2465–2471, 1 jun. 2017.