



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

THAYANE CARPANEDO DE MORAIS NEPEL

**ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA PARA A REMOÇÃO E REÚSO DO COBRE DE
EFLUENTES INDUSTRIAIS E A FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NiCu
RESISTENTES À CORROSÃO**

**PULSED ELECTRODEPOSITION FOR THE REMOVAL AND REUSE OF COPPER
FROM INDUSTRIAL WASTEWATER WITH PRODUCTION OF NiCu CORROSION
RESISTANT COATING**

CAMPINAS

2019

THAYANE CARPANEDO DE MORAIS NEPEL

**ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA PARA REMOÇÃO E REUSO DO COBRE DE
EFLUENTES INDUSTRIAIS E A FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NiCu
RESISTENTES À CORROSÃO**

**PULSED ELECTRODEPOSITION FOR THE REMOVAL AND REUSE OF COPPER
FROM INDUSTRIAL WASTEWATER WITH PRODUCTION OF NiCu CORROSION
RESISTANT COATING**

Doutorado em Engenharia Química

Tese apresentada a Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

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

Orientador: Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Coorientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR
THAYANE CARPANEDO DE MORAIS NEPEL
E ORIENTADA PELO PROF. DR. AMBRÓSIO
FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO

CAMPINAS

2019

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

N351e Nepel, Thayane Carpanedo de Morais, 1987-
Eletrodeposição pulsada para a remoção e reúso do cobre de efluentes industriais e a formação de revestimentos de NiCu resistentes à corrosão / Thayane Carpanedo de Morais Nepel. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto.
Coorientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Eletrodeposição. 2. Efluentes. 3. Revestimento de metal. 4. Corrosão. I. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de, 1979-. II. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Pulsed electrodeposition for the removal and reuse of copper from industrial wastewater with produciton of NiCu corrosion resistant coating

Palavras-chave em inglês:

Electrodeposition

Wastewater

Metal Coatings

Corrosion

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto [Orientador]

Ana Paula Brescancini Rabelo

Gustavo Doubek

Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Maria Regina Wolf Maciel

Data de defesa: 20-05-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0865-0705>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1331073142235795>

Tese de Doutorado defendida por Thayane Carpanedo de Moraes Nepel e aprovada em 20 de maio de 2019 pela banca examinadora constituída pelos (as) doutores(as):

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto – Orientador

Profa. Dra. Ana Paula Brescancini Rabelo – PUC Minas

Prof. Dr. Gustavo Doubek – FEQ/UNICAMP

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – FEQ/UNICAMP

Profa. Dra. Onélia Aparecida Andreo dos Santos – UEM

A Ata da Defesa com as assinaturas dos membros da Comissão Examinadora encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Faculdade de Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela conclusão de mais uma etapa da minha formação profissional, por me guiar e iluminar no caminho percorrido.

Ao meu marido Cassiano, pelo companheirismo, paciência, compreensão e amor.

À minha mãe Nicelda e minha família pelas orações, apoio e incentivo.

Ao professor Ambrósio pela atenção, orientação e pelo conhecimento transmitido.

À professora Melissa, pela coorientação e disponibilidade.

Às minhas amigas (os) do grupo LabPea que o doutorado me presenteou. Amigos estes que sempre estiveram presentes me apoiando, auxiliando e proporcionando excelentes discursões sobre ciência e vida. Dentre eles agradeço ao Thales pela parceria e oportunidade de coorientar seu trabalho de Iniciação Científica.

À Mariana e sua família, que generosamente me apresentaram a indústria de folheados e sempre se mostraram disponíveis para me ajudar em minha pesquisa.

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, pela infraestrutura de pesquisa e ensino, incluindo o laboratório LRAC, que muito auxiliou nas análises de caracterização realizadas ao longo do trabalho.

Aos meus líderes da Solvay, que no período que trabalhei me permitiram e incentivaram no andamento do meu doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa, processo 140776/2016-8.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo fomento do projeto de pesquisa, processo 2017/24887-5.

Enfim, a todos aqueles não mencionados aqui, mas que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste trabalho, deixo meu eterno agradecimento.

RESUMO

A recuperação de metais advindos de efluentes é uma problemática recorrente devido às inúmeras atividades produtivas que geram resíduos aquosos com elevadas concentrações de metais tóxicos. Nesse âmbito, este trabalho tem por objetivo a otimização da recuperação de cobre e a formação de compostos NiCu, a partir de efluente industrial, utilizando eletrodeposição pulsada. Assim, foi utilizada a cronoamperometria pulsada, como método de deposição, avaliando a corrente elétrica aplicada, a temperatura do banho e a rotação do cátodo. O processo otimizado para obtenção de cobre metálico apresentou uma remoção de 33,59 % de cobre, com uma eficiência de deposição de 84,36 % em 30 minutos, utilizando cronoamperometria pulsada rápida, $t_{on} = 1\text{ms}$, 190 mA, 70 rpm e 37 °C. O estudo da cinética desse processo possibilitou ainda, a remoção de 82,49% a 37 °C com 115 min de duração. Os resultados mostraram que na faixa de temperatura entre 20 °C e 40 °C o processo pode ser descrito pelo modelo de pseudoprimeira ordem, considerando a reação irreversível. Com a variação dos parâmetros avaliados, foi possível a remoção do cobre com formação de óxidos cristalinos até cobre cristalino na sua forma metálica. Os experimentos conduzidos nas temperaturas de 10 °C e 50 °C indicaram que a reação paralela de formação do óxido de cobre I é favorecida nessas temperaturas. O estudo para obtenção dos revestimentos NiCu possibilitou a determinação dos parâmetros ótimos para produção de um material homogêneo, nanocristalino, com composição semelhante ao da liga Monel® comercial e apresentando elevada resistência à corrosão em NaCl 3,5 %. Os parâmetros ótimos foram pH 9, 0,200 mol/L de Ni^{+2} , 600 mA, $t_{on} = 1\text{ms}$, 20 rpm, 40 °C em substrato de cobre. Essa pesquisa apontou a influência significativa da concentração de níquel, corrente elétrica de deposição e rotação do substrato sobre a eficiência de deposição e composição da liga metálica, ressaltando a importância da baixa rotação para obter revestimentos com maior concentração de níquel e homogêneos, implicando no aumento da resistência à corrosão. Por meio dos mecanismos de avaliação utilizados, concluiu-se que a técnica de eletrodeposição pulsada rápida para a redução dos íons metálicos em solução é viável e apresentou grande potencial de remoção e reuso de metais advindos de efluentes.

ABSTRACT

The recovery of metals from wastewater is a recurrent a problem due to large number of manufacturing process that generate wastewater with high concentration of toxic metals. In this context, this research aimed the copper recovery optimization and the production of NiCu alloy from an industrial wastewater and using pulsed electrodeposition. Therefore, the pulsed chronoamperometry was used as the deposition method with the evaluation of the current applied, the electrolytic bath temperature and the cathod rotation. The process to produce the metallic copper showed 33.59 % of copper removal with a deposition efficiency of 84.36 % in 30 minutes, using fast pulsed chronoamperometry, $t_{on}= 1\text{ ms}$, 190 mA, 70 rpm and 37 °C. The kinetic study of this process allowed a higher removal percentage, of 82.49 % at 37 °C with 115 min of reaction. The results pointed that in the temperature range from 20 °C to 40 °C the process can be described by the pseudo first order model, based on an irreversible reaction. With the change of the parameters studied it was possible to remove copper with production of crystalline oxides up to crystalline copper in its metallic form. Experiments conducted at 10 °C and 50 °C indicated that the parallel reaction of copper I oxide formation is favored at these temperatures. The experiments to obtain the NiCu coatings indicated the optimized parameters to produce a homogeneous material, nanocrystalline, with composition similar to the commercial Monel® alloy and with elevated corrosion resistance in NaCl 3.5 %. The optimized parameters were pH 9, 0.200 mol/L of Ni^{+2} , 600 mA, $t_{on}= 1\text{ ms}$, 20 rpm, 40 °C on copper substrate. This research indicated the significant influence of the nickel concentration, the electrical deposition current and the cathod rotation on the deposition efficiency and the metallic alloy composition, emphasizing the importance of low rotation to obtain coatings with higher nickel concentration and homogeneous, increasing the corrosion resistance. With the evaluation of the mechanisms used, we concluded that the fast pulsed chronoamperometry as electrodeposition technique for the reduction of metallic ions in solutions is feasible and presented great potential to remove and reuse metals coming from wastewater.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma esquemático do processo produtivo da indústria de folheados	22
Figura 2 – Representação da equação de Wagner-Traud em um gráfico E vs $\log \Delta i $ (adaptado de Wolyneec, 2013)	43
Figura 3 – Exemplo de diagrama de Nyquist (adaptado de Wolyneec, 2013).....	45
Figura 4 – Exemplo de circuito equivalente relativo ao diagrama de Nyquist apresentado na Figura 3 (adaptado de Wolyneec, 2013)	45
Figura 5 – Ilustração do corte do eletrodo de cobre (adaptado de Porto, 2016).	47
Figura 6 – a) Representação esquemática da célula eletrolítica encamisada sendo que 1 é o substrato, 2 é a malha oca de platina e 3 é o eletrólito. b) Representação esquemática da célula eletrolítica sem camisa.	48
Figura 7 – Ilustração da célula de corrosão utilizada, sendo: 1 = eletrodo de trabalho, 2 = contraeletrodo e 3 = eletrodo de referência (adaptado de Silva, 2017).....	58
Figura 8 – Curva de titulação da água de enxágue.....	61
Figura 9 – Gráfico de Pareto considerando a resposta eficiência de deposição.....	66
Figura 10 – Superfície de resposta ilustrando a influência das variáveis método e corrente sobre a eficiência, sendo a Figura 10 b uma aproximação da Figura 10 a . ..	68
Figura 11 – Comparação entre a porcentagem de remoção e eficiência de deposição	69
Figura 12 – Gráfico de Pareto para a porcentagem de remoção de cobre	70
Figura 13 – Superfície de resposta ilustrando a influência das variáveis método e corrente elétrica na porcentagem de remoção de Cobre.	72
Figura 14 – Imagem dos diferentes tipos de recobrimentos de cobre.....	73
Figura 15 – Espectros de XPS obtidos para as amostras 23, 13 e 25C.....	75
Figura 16 – Micrografias de MEV dos revestimentos metálicos relativas aos experimentos 10, 23, 8, 16, 15 e 25C.	78
Figura 17 – Micrografias dos revestimentos metálicos relativas aos experimentos 13 e 9.	80
Figura 18 – Micrografia do revestimento metálico obtido no experimento 25C.....	80
Figura 19 – FTIR dos revestimentos 9, 13 e 25C.....	81
Figura 20 – Difratoogramas de Cu obtidos nos experimentos 23 e no ponto central, na faixa de 35 a 45°	82
Figura 21 – Curvas de remoção de cobre obtidas nos estudos cinéticos	86

Figura 22 – Variação do depósito com o tempo.....	86
Figura 23 – Regressão não-linear do modelo de pseudoprimeira ordem aos dados cinéticos nas temperaturas de 10, 20, 37 e 50 °C.....	88
Figura 24 – Depósitos de cobre em diferentes temperaturas e 115 min de reação ..	90
Figura 25 – FTIR dos revestimentos obtidos com 30 e 115 min de reação	91
Figura 26 – Espectros de XPS do revestimento obtido a 10 °C e 50 °C com 115 minutos de reação	92
Figura 27 – Micrografias dos depósitos de cobre produzidos a 37 °C em (a) 30 minutos e (b) em 115 minutos e a 10 °C em (c) 30 minutos e (d) 115 minutos	93
Figura 28 – Difratomogramas dos depósitos de cobre obtidos com 30 e 115 minutos de reação de remoção a 37 °C	94
Figura 29 – Foto ilustrativa dos depósitos 05, 04 e Exp. 02, sendo as regiões denominadas “a” as submetidas ao polimento	95
Figura 30 – Micrografia dos revestimentos 06, com aproximação de 5000 (06 - a) e 100 (06 – b) e do Exp.01, com aproximação de 5000 vezes.	98
Figura 31 – Micrografias de diferentes áreas do revestimento 05.....	99
Figura 32 – Gráfico de Pareto para a eficiência de deposição	101
Figura 33 – Superfície de resposta ilustrando a influência da concentração e corrente na eficiência de deposição, fixando o valor da rotação em 20 (a) e 70 (b) rpm	102
Figura 34 – Superfície de resposta ilustrando a influência da concentração e rotação na eficiência de deposição, fixando o valor da corrente em 600mA.....	103
Figura 35 – Gráfico de Pareto dos resultados considerando a resposta composição	106
Figura 36 – Superfícies de resposta dos resultados de composição.	107
Figura 37 – Micrografias do depósito do Exp. 5 com ampliação de 100 e 5000 vezes.	108
Figura 38 – Micrografias dos revestimentos.....	109
Figura 39 – Micrografias do depósito de composição característica da liga Monel.	110
Figura 40 – Difratomogramas dos depósitos com elevada concentração de cobre.	111
Figura 41 – Difratomogramas dos depósitos contendo cobre e níquel em proporções similares	111
Figura 42 – Difratomogramas dos revestimentos 5 e 6 com composição química semelhante à da liga Monel®.....	112

Figura 43 – Resultados de resistência à corrosão por EIS em NaCl 3,5% para os revestimentos 01, 02, 05, 06, P2, P5 e P6.	116
Figura 44 – Curvas de Tafel para os revestimentos obtidos nos experimentos 01, 02, 05, 06, P2, P5 e P6 e cobre puro.	118
Figura 45 – Micrografia dos revestimentos metálicos obtidos nos experimentos 06, P2, P5 e P6 antes e depois dos ensaios de corrosão.	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores das variáveis codificadas para o planejamento composto central de remoção de cobre	50
Tabela 2 – Valores das variáveis decodificadas para eletrodeposição de NiCu de banho sintético	51
Tabela 3 – Valores das variáveis decodificadas para eletrodeposição de NiCu de efluente industrial	52
Tabela 4 – Síntese dos experimentos preliminares realizados.	62
Tabela 5 – Resultados de eficiência de deposição e remoção obtidos no planejamento composto central 2^4	64
Tabela 6 – Tabela ANOVA dos resultados de eficiência de deposição do planejamento composto central 2^4 considerando a resposta eficiência de deposição.	67
Tabela 7 – Tabela ANOVA dos resultados de eficiência de remoção do planejamento composto central 2^4 considerando a resposta porcentagem de remoção	71
Tabela 8 – Resultados de eficiência de deposição, porcentagens de remoção e composição química de recobrimentos contendo cobre.	73
Tabela 9 – Parâmetros hidrodinâmicos para cálculo da taxa de deposição.....	85
Tabela 10 – Resultados da contribuição da hidrodinâmica na taxa de deposição	85
Tabela 11 – Velocidades específicas aparentes de pseudoprimeira ordem em diferentes temperaturas	89
Tabela 12 – Experimentos para formação de NiCu utilizando água de enxágue.....	96
Tabela 13 – Composição dos depósitos NiCu obtidos nos estudos preliminares	98
Tabela 14 – Resultados de eficiência de deposição e composição obtidos no planejamento fatorial 2^3	100
Tabela 15 – Tabela ANOVA dos resultados de eficiência de deposição do planejamento fatorial 2^3	102
Tabela 16 – Composição dos revestimentos $Ni_xCu_yO_z$	104
Tabela 17 – Tabela ANOVA dos resultados de composição do planejamento 2^3	107
Tabela 18 – Tamanho dos cristalitos.....	113
Tabela 19 – Resumo dos resultados dos ensaios de corrosão	114
Tabela 20 – Composição dos revestimentos $Ni_xCu_yO_z$ após os ensaios de corrosão.	119

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
DRX	Difração de Raios X
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente acoplado
IFGW	Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta

LISTA DE SIMBOLOS

b_a, b_c	Parâmetros ou inclinação das retas de Tafel, anódica e catódica
C	Concentração
C_i	Concentração inicial do composto
C_f	Concentração final do composto
D_{AB}	Difusividade da espécie A em relação à espécie B
d	diâmetro do agitador = largura do substrato
E	Potencial elétrico
E_{corr}	Potencial de corrosão
F	Constante de Faraday, igual a 96.485,33 C/mol
I_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
i	Corrente elétrica total
I	Densidade de corrente elétrica
k	Constante da taxa (velocidade específica)
k_c	Coeficiente convectivo de transferência de massa
m	Massa do revestimento
M_j	Massa atômica cada metal
n_j	Número de elétrons transferido por cada átomo de metal
Q	Vazão Volumétrica
r_A	Taxa de reação
R	Constante dos gases ideais, igual a 8,3143 J/mol.K
R_p	Resistência de polarização
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt.
t_{on}	Tempo de aplicação de corrente
t_{off}	Tempo de circuito aberto
t	Tempo de deposição
T	Temperatura
UV	Ultravioleta
V	Volume
Z	Impedância elétrica

$ Z $	Módulo da impedância
w_j	Fração mássica de metal na liga dada por EDX
W_R	Taxa de deposição relativa à reação
W_A	Taxa de deposição relativa à contribuição da fluidodinâmica
W_{real}	Taxa de deposição real
ω	Rotação catódica
ε	Eficiência de deposição
ρ	Massa específica [kg/m ³]
λ	Comprimento de onda [nm]
ν	Viscosidade cinemática
%Rem	Porcentagem de remoção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO METAIS TÓXICOS	21
3.1.1. EFLUENTES AQUOSOS DA INDÚSTRIA DE FOLHEADOS	21
3.1.2. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE METAIS EM EFLUENTES AQUOSOS.....	24
3.2. ELETRODEPOSIÇÃO	26
3.2.1. TÉCNICAS DE ELETRODEPOSIÇÃO	27
3.2.2. COMPOSIÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO	29
3.2.3. EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO	31
3.3. MATERIAIS METÁLICOS CONTENDO COBRE	35
3.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	37
3.5. CORROSÃO	40
3.5.1. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO.....	41
4. MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1. ELETRODEPOSIÇÃO	46
4.1.1. SUBSTRATO.....	46
4.1.2. BANHO ELETROLÍTICO ENSAIOS REMOÇÃO DE COBRE	47
4.1.3. BANHO ELETROLÍTICO ENSAIOS PRODUÇÃO DE NiCu.....	47
4.1.4. ENSAIOS DE ELETRODEPOSIÇÃO	48
4.1.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	50
4.1.6. EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO	52
4.1.7. PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DOS METAIS	53
4.1.8. TAXA DE DEPOSIÇÃO	53
4.2. ANÁLISE CINÉTICA DA REMOÇÃO DE COBRE DA ÁGUA DE ENXÁGUE	53

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS RECOBRIMENTOS METÁLICOS	54
4.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	54
4.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX).....	55
4.3.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS).....	56
4.3.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	56
4.4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
PARTE 1: CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL UTILIZADO.....	60
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	60
5.1.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS	60
5.1.2. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO.....	61
PARTE 2: REMOÇÃO DO COBRE POR ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA.....	62
5.2. RESULTADOS PRELIMINARES	62
5.3. ESTUDO DOS PARÂMETROS PARA REMOÇÃO DE COBRE	63
5.3.1. ANÁLISE DO RENDIMENTO FARADAICO	65
5.3.2. AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COBRE	69
5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS OBTIDOS NA OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE COBRE POR ELETRODEPOSIÇÃO	72
5.4.1. MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO	73
5.4.2. CRISTALINIDADE	82
5.5. VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS COM APLICAÇÃO DOS PARÂMETROS OTIMIZADOS	83
5.6. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ROTAÇÃO NA TAXA DE DEPOSIÇÃO ..	84
5.7. ANÁLISE CINÉTICA DA REMOÇÃO DE COBRE DA ÁGUA DE ENXÁGUE	85

5.7.1. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS OBTIDOS NO ESTUDO CINÉTICO.....	90
PARTE 3: FORMAÇÃO DE RECOBRIMENTOS NiCu ANTICORROSIVOS A PARTIR DE EFLUENTES POR ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA.	94
5.8. NiCu A PARTIR DE BANHOS SINTÉTICOS E RESULTADOS PRELIMINARES COM EFLUENTE INDUSTRIAL	94
5.8.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS DEPÓSITOS.....	97
5.9. FORMAÇÃO DE NiCu USANDO EFLUENTE INDUSTRIAL.....	99
5.10. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE NiCu DE EFLUENTE INDUSTRIAL	103
5.10.1. COMPOSIÇÃO.....	103
5.10.2. MORFOLOGIA.....	108
5.10.3. CRISTALINIDADE.....	110
5.11. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS DEPÓSITOS.....	113
5.11.1. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS CORROÍDOS.....	118
6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	121
7. CONCLUSÃO.....	122
8. ESTUDOS FUTUROS	124
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

1. INTRODUÇÃO

Efluentes aquosos advindos de diferentes atividades industriais e contendo metais tóxicos são uma problemática mundial, uma vez que esses metais tendem a se acumular nos organismos vivos, sendo também carcinogênicos (FU e WANG, 2011). Os efluentes preocupam as autoridades e os órgãos ambientais pela destinação dos resíduos sólidos produzidos nos tratamentos convencionais aplicados a esses efluentes. Neste contexto, a lucrativa indústria de galvanoplastia de folheados destaca-se por gerar água de enxágue com elevada concentração de cobre durante o processo de recobrimento que fornece cor e brilho às joias, visto que os banhos de cobre são empregados nas etapas iniciais do processo produtivo a fim de aumentar a espessura e diminuir as irregularidades da matéria prima (PORTO et al., 2017).

O tratamento convencional aplicado na remoção de metais tóxicos é um processo que envolve a neutralização química, seguida da precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos insolúveis, gerando uma lama residual concentrada que deve ser armazenada em aterros especiais, transferindo o contaminante da fase líquida para a fase sólida (MARTÍN-LARA et al., 2014; BENVENUTI et al., 2015). Como método alternativo para esta problemática, a eletrodeposição destaca-se por proporcionar a recuperação dos íons metálicos por meio da remoção seletiva ou mesmo para formação de novos materiais de valor agregado (REYES CRUZ et al., 2002; PORTO et al., 2017).

Apesar de apresentar vasta aplicação na produção de revestimentos metálicos (TSYNTSARU et al., 2012), o método de eletrodeposição é pouco conhecido na área de recuperação de metais, havendo a necessidade de pesquisas para o aprimoramento das técnicas de eletrodeposição para recuperação de metais de efluentes reais, assim como sobre a influência dos parâmetros do processo na composição e características dos revestimentos obtidos.

Dentre as metodologias de eletrodeposição, a *fast galvanic pulse* é conhecida por favorecer algumas propriedades dos depósitos obtidos, como uniformidade, aderência, microdureza, eficiência de deposição e resistência à corrosão (DONTEN et al., 2000; BASKARAN et al., 2006). Destaca-se, ainda, a possibilidade de obtenção da liga de Ni-Cu com elevada resistência à corrosão ao ser exposta a um meio com NaCl 3% (m/m) em altas temperaturas (GHOSH et al., 2000).

Assim, este trabalho inédito propõe a otimização da remoção de cobre e produção de um revestimento metálico NiCu, com propriedades anticorrosivas a partir

do efluente da indústria de folheados, contribuindo com a utilização sustentável dos recursos naturais e adicionando conhecimento expressivo sobre a utilização dos parâmetros e do método eletroquímico de deposição pulsada para a remoção de cobre, bem como para a síntese da liga metálica de NiCu.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral a remoção de cobre com obtenção de recobrimentos metálicos a partir da água de enxágue da indústria de folheados. Em uma das etapas, o objetivo foi a remoção com obtenção de cobre metálico e, em uma etapa posterior, foi a formação de revestimentos de NiCu resistentes à corrosão. Neste contexto, a pesquisa envolveu os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação dos parâmetros e das técnicas de eletrodeposição para a otimização da eficiência de deposição e da remoção de cobre da água de enxágue;
- Estudo da influência da técnica de eletrodeposição pulsada na eficiência de deposição, na remoção e nas características dos revestimentos obtidos;
- Caracterização dos revestimentos metálicos produzidos, visando à obtenção da composição, da morfologia e da cristalinidade;
- Avaliação dos parâmetros de eletrodeposição para formação de revestimento NiCu 70:30;
- Determinação da resistência à corrosão dos recobrimentos metálicos NiCu produzidos, utilizando ensaios eletroquímicos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO METAIS TÓXICOS

Metais tóxicos estão presentes em diversos efluentes aquosos gerados por processos produtivos industriais ou mesmo extrativistas. Dentre eles podemos destacar o cobre, níquel, cádmio, zinco e chumbo (SALLES et al., 2018). Fu e Wang (2011), em uma revisão sobre remoção de íons de metais tóxicos de efluentes aquosos, destacam alguns desses processos: mineração, galvanoplastia, indústria de fertilizante, de pesticida e de papel. Dutra et al. (2013) apontam ainda a grande quantidade de efluentes aquosos contendo cianeto e metais tóxicos, mesmo que em soluções diluídas como as geradas no processo de produção das moedas na casa da moeda do Brasil. LI et al. (2003) adicionam nesta lista os efluentes da galvanoplastia advindos da indústria de eletrônicos, que se encontra em expansão.

3.1.1. EFLUENTES AQUOSOS DA INDÚSTRIA DE FOLHEADOS

A indústria de joias folheadas (bijuterias) é um ramo da galvanoplastia que se destaca na geração de efluentes contaminados com metais tóxicos não só por seu processo e elevada produção, como também pelo número de indústrias informais em atividade que, muitas vezes, lançam a água de enxágue na rede de esgoto. Aponta-se ainda que a indústria de folheados é bem expressiva na região metropolitana de Campinas, principalmente na cidade de Limeira, onde, de acordo com a Associação Limeirense de Joias, em 2014 haviam 500 empresas registradas produzindo 50 toneladas por mês e atendendo o mercado nacional e internacional (SALLES et al., 2018).

A galvanoplastia na indústria de folheados envolve um processo no qual os metais são revestidos por outros mais nobres para um fim estético, focado em modificação de coloração e brilho. No início do processo, as peças passam pelo banho desengraxe, depois são submersas em banhos para ativação ácida, seguida por banho de cobre alcalino, cobre ácido, níquel e, por último, passam pela folheado responsável pela coloração da peça.

Os tipos de banhos utilizados variam dependendo do porte e mercado da empresa. Por exemplo, dadas às características alergênicas e carcinogênicas do níquel, há peças que não usam níquel em seu processo de produção, sendo utilizadas camadas de bronze para substituir a função do banho do níquel (SANTOS et al., 2005;

SALLES et al., 2018). Um fluxograma esquemático do processo de produção mais comum utilizado nessas empresas é apresentado na Figura 1.

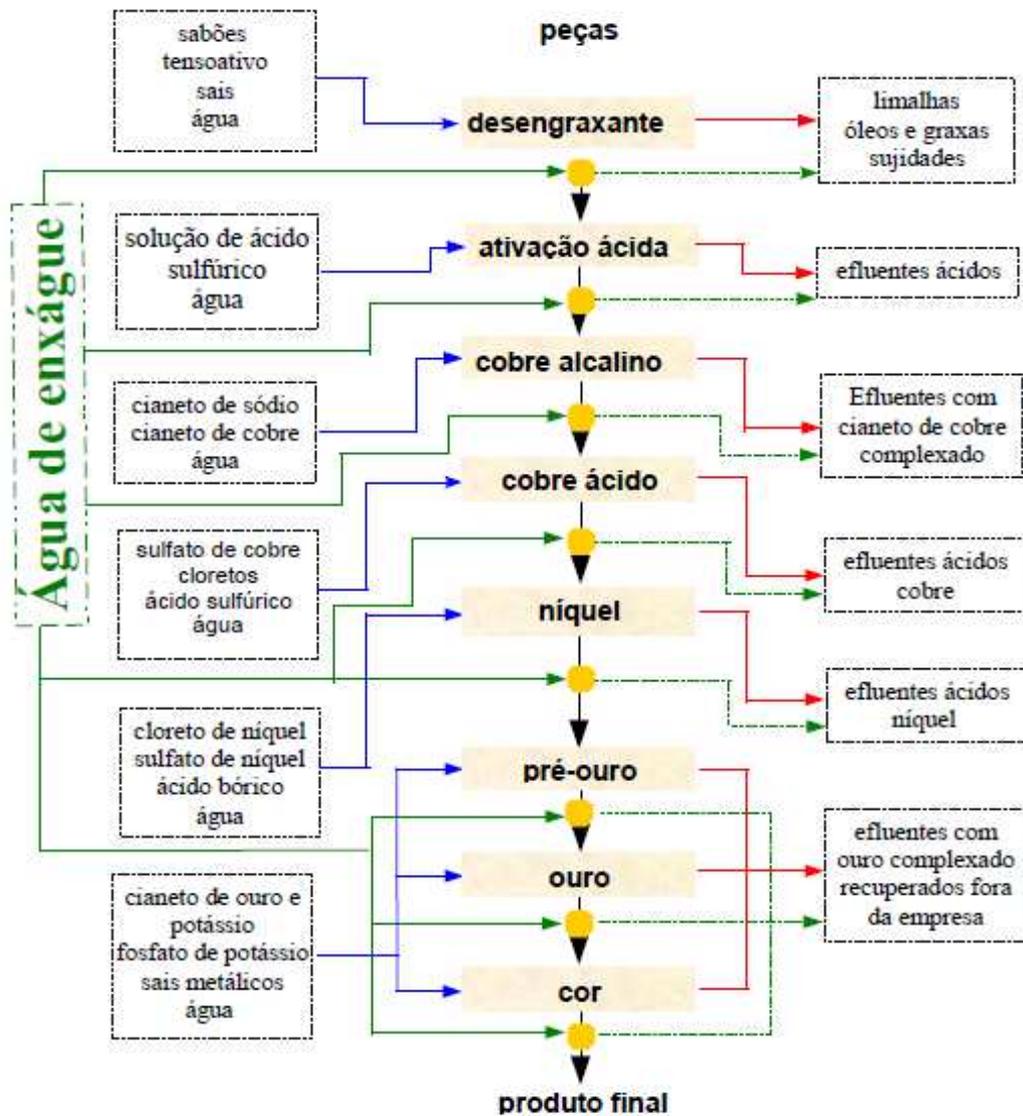


Figura 1 – Fluxograma esquemático do processo produtivo da indústria de folheados

Conforme apresentado na Figura 1, a primeira etapa de eletrodeposição é a de cobre alcalino, onde ocorre a deposição inicial de uma fina camada de cobre sobre a peça. O cobre alcalino é obtido a partir de cianeto de cobre e essa etapa protege o substrato das peças contra a acidez do banho de sulfato seguinte. O cobre ácido é a deposição de uma camada de cobre com maior espessura, que preenche as irregularidades da peça. O banho de níquel é feito com sulfato de níquel e nivela as imperfeições da peça, além de evitar a migração do cobre para a camada de ouro, tornando-a avermelhada. Conforme mencionado anteriormente, esse banho pode ser

substituído por bronze, o qual é constituído de cobre e estanho. Os banhos de ouro ou das outras colorações finais são obtidos por sais de níquel, cobre, prata, ouro, ródio ou cobalto (SANTOS et al., 2005).

Após cada etapa descrita anteriormente para obtenção da peça folheada é realizada uma lavagem com água, sendo, portanto, a água de enxágue e os banhos que são eventualmente descartados os resíduos aquosos gerados por essa indústria (SANTOS et al., 2005). A água de enxágue apresenta uma concentração de íons diluída, porém, significativamente superior à regulamentação vigente. Faz-se então necessária a utilização de processos específicos para remoção dos metais, a fim de atingir os limites estabelecidos pela regulamentação CONAMA 430/11, para que então possa ser lançada no corpo receptor. Para os principais metais abordados neste trabalho o limite determinado pela regulamentação brasileira é 1 mg/L de cobre e 2 mg/L de níquel. A agência de proteção ambiental da China, onde a indústria da galvanoplastia também apresenta tal problemática, impõe limites semelhantes, apontando 2 mg/L como concentração máxima de cobre (PENG et al., 2011).

A contaminação dos corpos hídricos por metais tóxicos, mesmo em níveis de mg/L, gera sérios danos ao ambiente e nos seres humanos, sendo concentrações acima de 0,5 mg/L letais para diferentes organismos marinhos e teores acima de 20 mg/L tóxicos ao homem (SANTOS et al., 2005). Além disso, efluentes aquosos contendo metais tóxicos alteraram o sistema de tratamento de esgoto quando pontualmente lançados por indústrias domésticas informais, como é o caso para muitas indústrias de folheados da região metropolitana de Campinas (SALLES et al., 2018).

Baseado no processo produtivo usualmente aplicado por essas indústrias e apresentado anteriormente, a água de enxágue é o principal efluente aquoso gerado. O metal mais abundante nesse efluente é o cobre, em consequência de as etapas iniciais do processo em toda produção utilizarem cobre e devido à crescente substituição do níquel por uma liga contendo cobre (bronze). Os íons de cobre são tóxicos à saúde humana, tanto pelo contato com a pele, quanto pela ingestão de solução que o contenha (SEILER et al., 1988). Fu e Wang (2001) destacam ainda que, apesar do cobre ser essencial para o metabolismo animal, quando ingerido em excesso pode causar vômito, cólicas, convulsões e até mesmo morte. Em relação ao níquel, além de carcinogênico para o ser humano, quando acima do limite permitido pode provocar fibrose pulmonar e dermatite de pele (FU e WANG, 2011).

3.1.2. REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE METAIS EM EFLUENTES AQUOSOS

Diferentes processos são utilizados para remoção dos metais tóxicos presentes em efluentes aquosos, dentre eles, a precipitação química é a prática convencional e aplicada também para remoção de metais da água de enxágue da indústria da galvanoplastia de folheados (MACHADO et al., 2016). No processo de precipitação o efluente aquoso contendo os íons metálicos é inicialmente neutralizado, seguida de precipitação química dos íons metálicos, geralmente na forma de hidróxidos, com a formação de uma lama residual. Dentre as desvantagens desse processo destaca-se o consumo de produtos químicos necessários para a neutralização e precipitação dos íons metálicos e, principalmente, a lama residual gerada após a separação da fase líquida, a qual deve ser convenientemente disposta em aterros classe I (LANZA e BERTAZZOLI, 2000; PEREIRA et al., 2010; BENVENUTI et al., 2015) .

Nas indústrias de folheados, outros tratamentos, como a evaporação do efluente e filtração com membrana de troca iônica, são aplicados à água de enxágue; porém, esses processos não removem completamente o problema da disposição final dos metais, pois transferem o metal da forma aquosa para a forma sólida. No caso da troca iônica, por exemplo, o investimento inicial é elevado e não elimina a necessidade de tratar o líquido formado na regeneração da membrana (SANTOS et al., 2005).

Além desses processos aplicados à indústria de folheados, Fu e Wang (2011) citam as seguintes possibilidades para tratamento de efluentes aquosos contendo metais tóxicos: adsorção, incluindo diferentes adsorventes como em carvão ativo, nanotubos de carbono e bioadsorventes; coagulação e floculação; flotação e tratamentos eletroquímicos. Dentre os tratamentos eletroquímicos, os pesquisadores destacam a eletrocoagulação, eletroflotação e a eletrodeposição, salientando que a eletrodeposição tem sido usualmente aplicada como uma metodologia limpa não só para remoção, como também a fim de recuperar os metais de efluentes.

Pletcher e Walsh (1990) destacam os benefícios da técnica eletroquímica de eletrodeposição e enumeram as principais vantagens da utilização de tecnologia eletroquímica, quando comparada aos processos convencionais de precipitação química:

- A remoção dos íons metálicos do efluente e não apenas a transferência do íon para a fase sólida;

- A possibilidade de reciclagem da água e reutilização do metal recuperado;
- A ausência de adição de reagente;
- O fácil controle no processo de otimização, uma vez que as variáveis (corrente, vazão e temperatura) são facilmente controláveis.

Rajeshwar e Ibañez (1997) também mencionam que o tratamento eletroquímico muitas vezes não necessita da adição de reagentes extras, e a água ou solução tratada pode frequentemente ser reciclada, sendo os custos operacionais baixos e podendo ser usado de uma forma simples e compacta, como em pequenas joalherias individuais.

Apesar dos conhecidos benefícios da técnica, a remoção de cobre utilizando eletroquímica é pouco abordada na literatura, sendo a maioria dos trabalhos desenvolvidos em sistemas de pequena escala utilizando efluente sintético (SZPYRKOWICZ et al., 2000; CHENG et al., 2002; LU et al., 2002a; DUTRA et al., 2007; PENG et al., 2011; DUTRA et al., 2013). Peng et al. (2011), em um processo de escala laboratorial com efluente sintético contendo sulfato de cobre e ácido sulfúrico, utilizaram eletrolise e eletrodiálise para recuperação de cobre. Neste trabalho, empregando eletrólise e uma vazão volumétrica de 4 L/h, os pesquisadores apontam 82 % de recuperação de cobre em efluente com concentração de 400 ppm de cobre, e 50 % de remoção em um efluente contendo 200ppm e usando eletrodiálise. Ambos os processos aplicados em conjunto possibilitaram 99,5 % de remoção, fornecendo cobre com pureza de 97,9 %.

O uso da oxidação eletroquímica para tratamento de efluentes contendo cianeto de cobre tem sido estudado desde o início de 1970, porém, utilizando meio básico. Trabalhos mais recentes utilizando efluente sintético em meio básico destacam a viabilidade do processo tanto para remoção de cobre quanto para oxidação de cianeto (SZPYRKOWICZ et al., 2000). Trabalhando também com soluções básicas de cianeto de cobre e empregando eletrólise e com grafite como eletrodo é reportada eficiência de 50 a 80 % com remoção de cobre, atingindo 40% (LU et al., 2002a).

Desta forma, a tecnologia eletroquímica de eletrodeposição apresenta-se como uma alternativa promissora para remoção dos metais tóxicos com possibilidade de remoção seletiva e ainda de reutilização com possível formação de novos materiais. Todavia, é uma área carente de estudos a fim de melhor entender os

parâmetros do processo, assim como de estudos de otimização utilizando efluentes reais.

Alguns autores (SZPYRKOWICZ et al., 2000) destacam ainda a importância de simplificar o processo para que seja aceito e aplicado na indústria, apontando a importância de trabalhar com o efluente tal qual, por exemplo, sem ajuste de pH, e utilizando *design* operacional mais simples, como apresentado no presente trabalho.

3.2. ELETRODEPOSIÇÃO

Além da possibilidade de ser utilizada para tratamento de efluentes aquosos, a eletrodeposição é uma das técnicas mais usadas para obtenção de revestimentos metálicos por permitir o controle dos parâmetros de deposição e, como consequência, dos resultados obtidos, tais como composição química, microestrutura e espessura de camada (PARDO et al., 2006; GENTIL, 2011). Essa técnica vem sendo muito estudada para obtenção de revestimentos metálicos com diferentes composições (TSYNTSARU et al., 2012; BACAL et al., 2015; PORTO et al., 2017; BALDESSIN et al., 2018).

A técnica de eletrodeposição consiste na redução dos íons metálicos na superfície de um cátodo, também denominado substrato, produzindo o metal no seu estado elementar e possibilitando, assim, quando aplicada no tratamento de efluentes, a recuperação do metal ou mesmo a adição de outros metais para formação de novos materiais metálicos. Diferentes métodos de eletrodeposição são utilizados para obtenção de revestimentos metálicos sobre um substrato condutor, porém, todos se assemelham por promover uma diferença de tensão e fluxo de elétrons entre o cátodo e o ânodo.

Como substratos condutores, os materiais mais usuais são cobre, aço, aço inoxidável e materiais nobres como platina e titânio. Os materiais nobres e o aço inoxidável são utilizados principalmente para estudo dos mecanismos reacionais, não considerando o custo operacional de implementação do processo. Neste âmbito, o cobre e o aço carbono são os materiais mais utilizados visando à aplicabilidade, devido ao seu custo reduzido e amplo uso no mercado industrial. Outro importante componente do sistema é a constituição do meio aquoso reacional, sendo necessária a escolha adequada da composição do banho eletrolítico para promover com eficiência as reações de redução dos íons metálicos.

3.2.1. TÉCNICAS DE ELETRODEPOSIÇÃO

A deposição de íons metálicos em um substrato pode ser conduzida por meio de diferentes técnicas eletroquímicas. Dentre elas, a literatura (SZPYRKOWICZ et al., 2000) apontou a aplicação de corrente constante (cronopotenciometria), aplicação de potencial constante (cronoamperometria), voltametrias linear e cíclica com uso de célula de três eletrodos (PECEQUILO e PANOSSIAN, 2010; KAZIMIERCZAK et al., 2016) e cronopotenciometria pulsada (BASKARAN et al., 2006).

A cronopotenciometria é a técnica mais usual atualmente e a utilizada pelas indústrias de galvanoplastia. Na indústria de folheados ela é conduzida por meio de equipamentos denominados retificadores para aplicação de uma corrente contínua, controlada por ajuste manual. Entretanto, este processo pode ser automatizado empregando uma fonte de corrente contínua denominada galvanostato, com corrente ajustável por meio de *software*. Em todos os casos, essa técnica é realizada em uma célula eletroquímica de dois eletrodos, onde o contraeletrodo constitui o polo anódico do sistema enquanto no polo catódico tem-se o substrato sobre o qual ocorre a reação de redução de interesse, sendo por isso também denominado eletrodo de trabalho.

Uma modificação nessa técnica é destacada na literatura pelos seus benefícios nas propriedades e características dos revestimentos metálicos obtidos, e consiste no uso de pulsos durante a cronopotenciometria. Donten e Stojek (1996) e Donten et al. (2000) mostraram que tanto ligas binárias como ligas ternárias têm suas propriedades aprimoradas com o uso da técnica de eletrodeposição pulsada. Estes autores obtiveram finas camadas de uma liga ternária com aderência, contendo ferro, níquel e tungstênio, utilizando como substrato tanto cobre como aço e destacando que a técnica pulsada aperfeiçoa a uniformidade do revestimento, além de aumentar a deposição do tungstênio.

Outros pesquisadores reportaram a melhora das propriedades dos revestimentos NiCu obtidos por cronoamperometria pulsada (CHERKAOUI et al., 1988; GHOSH et al., 2000; BASKARAN et al., 2006). Cherkaoui et al. (1988) destacaram o aumento do brilho, da microdureza e da resistência à corrosão em soluções de NaCl 3 %, além de uma deposição significativa de cobre (30 %) usando densidade de corrente de 20 a 25 A/dm² e frequência de pulso de 50 a 100 Hz. Gosh et al. (2000) verificaram o aumento da resistência à corrosão de revestimentos de NiCu produzidos com a eletrodeposição pulsada e obtiveram um recobrimento mais

resistente que a liga comercial Monel 400 em solução de NaCl e temperaturas elevadas. Srinivas et al. (2014) destacaram ainda que, comparado à cronopotenciometria, o uso de pulsos gera depósitos NiCu mais puros, com baixa porosidade, baixa rugosidade, grãos cristalinos pequenos e termicamente estáveis.

Para explicar as melhoras nas propriedades dos materiais devido à técnica pulsada, diferentes autores destacam a natureza complexa da relação entre os parâmetros de pulso e os vários fenômenos que ocorrem durante a eletrodeposição, tais como a cinética e a hidrodinâmica (BASKARAN et al., 2006; SRINIVAS et al., 2013; MARRO et al., 2017). Alguns citam ainda a equação de eletrólise denominada *Sand's equation*, apontando que o baixo tempo de corrente aplicada seguido do período de relaxamento é importante para que a quantidade de íons metálicos na superfície do cátodo seja sempre elevada – assim, o t_{on} deveria ser inferior ao tempo de transição do íon metálico, que é o tempo para uma dada corrente e propriedades do banho para que a concentração de cátions na superfície do cátodo seja nula (CHERKAOUI et al., 1988; GHOSH et al., 2000). Todavia, esta equação foi desenvolvida para sistemas sem agitação (TOBIAS e EISENBERG, 1952), não sendo adequada para os processos de eletrodeposição usuais.

Na produção de revestimentos constituídos de níquel e cobre em banhos contendo citrato como complexante, Cherkaoui et al. (1988) apontam que a redução do cobre é controlada pela transferência de massas dos íons de cobre até o eletrodo. Srinivas et al. (2013) adicionam que a redução do níquel depende do potencial elétrico do cátodo. Gosh et al. (2000) destacam ainda que, para tempos de aplicação de corrente superiores ao tempo de transição, o cobre será depositado sobre condições limites de densidade de corrente, o que fornece uma liga rica em níquel, com a concentração de cobre no depósito decrescendo de acordo com o aumento de t_{on} e f , ou seja, com o aumento do *duty cycle*. O mesmo trabalho aponta que em baixa densidade de corrente o material mais nobre é depositado, enquanto que usando elevadas correntes ambos os elementos em uma liga binária são reduzidos. Na liga NiCu é importante ressaltar que, de acordo com o potencial de redução, o cobre é mais nobre que o níquel.

Srinivas et al. (2014) e Baskaram et al. (2006) concluíram em seus trabalhos que durante o t_{on} ambos os elementos foram reduzidos no cátodo enquanto que no t_{off} somente o cobre era reduzido acompanhado de ligeira dissolução do níquel. Marro et al. (2017) destacam ainda que o t_{off} possibilita distribuir os íons

uniformemente na solução, permitindo por isso o aumento na eficiência e uniformidade dos revestimentos obtidos. Cherkaiou et al. (1988) também aponta a importância da interação entre a corrente e o t_{on} para obtenção seletiva de cobre, o qual foi obtido com $t_{on} = 0,5$ ms e $I=0,20-0,25$ A/cm² ou $t_{on}=2$ ms e $I = 0,1$ A/cm² em banhos contendo cobre e níquel com concentração de cobre de 0,125 mol/L.

Em adição aos benefícios da técnica de eletrodeposição pulsada acima descritos, é importante destacar que a literatura aponta como principal inconveniente para aplicação da eletrodeposição no tratamento de efluentes a baixa concentração de metais nos banhos eletrolíticos, fazendo com que o processo seja controlado pela transferência de massa (SILVA, 2017). Desta forma, o uso de pulsos atua como um caminho para mitigar este problema e, associado à agitação constante, apresenta-se como uma alternativa promissora para tratamento dos efluentes iônicos.

3.2.2. COMPOSIÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO

A solução aquosa utilizada para condução dos íons no processo de eletrodeposição é nomeada banho eletrolítico. Essa solução é constituída de substâncias que atuam como agentes quelantes, surfactantes, estabilizantes, niveladores e condutores iônicos. Dentre estes componentes, os agentes quelantes, também denominados agentes complexantes, constituem o principal parâmetro abordado nas pesquisas, uma vez que participam da camada de solvatação primária dos íons, formando íons complexos e influenciando no mecanismo reacional de redução dos íons metálicos.

Atuam como agentes complexantes os mais diversos ânions, por exemplo, o cianeto (CN⁻), o citrato ([C₂H₅O₇]³⁻) e o pirofosfato ([P₂O₇]⁴⁻), além de ligantes neutros, como a amônia (NH₃) e a glicina (C₂H₅NO₂) (RAJASEKARAN e MOHAN, 2009). Segundo Brenner (1963), os íons complexos aumentam a capacidade do banho em eletrodepositar metais, conduzem à formação de revestimentos mais brilhantes e permitem a um metal ativo ser recoberto por outro mais nobre, alterando o potencial de redução dos metais.

O uso do cianeto como agente complexante é amplamente conhecido e aplicado na eletrodeposição de uma variedade de metais para fins protetivos e decorativos ao longo da história (BRENNER, 1963). Na indústria de folheados, por exemplo, conforme apontado na Figura 1, os principais banhos utilizados possuem quantidades elevadas de cianeto. Os banhos de cobre alcalino contêm em média 30

g/L de cianeto de cobre e 59 g/L de cianeto de potássio ou 48 g/L de cianeto de sódio. Todos os banhos de ouro alcalino são compostos por sais de cianeto, com composição básica em torno de 8 a 20 g/L de cianeto de ouro e de 15 a 100 g/L de cianeto de potássio. Os banhos de prata também contêm cianeto de potássio e prata em quantidades notáveis (SANTOS et al., 2005).

Portanto, os efluentes aquosos da indústria de folheados, incluindo as águas de enxágue, apresentam elevada concentração do ânion complexante cianeto. Desta forma, a composição do efluente mostra-se como mais uma vantagem para o uso da técnica de eletrodeposição para remoção de metais de efluentes reais da indústria de folheados, visto que, na maioria das vezes, o efluente pode ser utilizado diretamente sem a necessidade de adição de reagente.

Outro agente complexante abordado com frequência na literatura como ligante para metais de transição é o citrato, o qual se destaca pela baixa toxicidade e por seus banhos apresentarem bom desempenho por um tempo prolongado (BACAL et al., 2016). Vernickaite et al. (2016) destacam sua não volatilidade e resistência à alta temperatura. Outros pesquisadores apontam ainda que o uso do citrato propicia aumento na eficiência de eletrodeposição e possibilita a obtenção de depósitos livres de tensionamento reticular, mesmo empregando elevada densidade de corrente, condição que é usada com frequência para obtenção de ligas NiCu ricas em níquel (BASKARAN et al., 2006).

Na eletrodeposição da liga NiCu, Pacheco (2006) aponta que o cobre é facilmente depositado em banho de cianeto, porém em detrimento de baixa ou nula eficiência de corrente para a deposição de Ni. Este autor apresenta que os banhos de oxalato tendem a produzir depósitos pulverulentos enquanto os revestimentos obtidos em banhos de pirofosfato apresentam uma estrutura de grãos finos, que pode originar uma composição não homogênea de fases ricas em cobre. Por fim, é destacado por este e outros pesquisadores a eficiência e benefícios do uso de banhos de citrato ou citrato-amônia para eletrodeposição de NiCu (PACHECO, 2006).

Portanto, o citrato é comumente utilizado na eletrodeposição da liga NiCu, sendo indicado como estabilizante do banho eletrolítico e por formar complexos solúveis com ambos metais (THURBER et al., 2016). Ghosh et al. (2000) destacam que o citrato ajuda na formação de revestimentos ricos em níquel e atua ainda como agente abrillantador, nivelante e tamponante. Pesquisadores apontam ainda a diferença entre os potenciais de eletrodo padrão do cobre e do níquel ($\sim 0,6V$), e que

o citrato ou o complexo citrato-amônia diminui essa diferença devido à formação dos íons complexos, auxiliando assim na eletrodeposição e nas propriedades dos revestimentos obtidos (BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2008; CALLEJA et al., 2012).

3.2.3. EFEITO DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO

Juntamente com a técnica eletroquímica e a concentração do agente complexante e dos íons metálicos presentes no banho eletrolítico empregado, os parâmetros de eletrodeposição possibilitam o controle da eficiência do processo, das características dos revestimentos obtidos e, quando o objetivo é o tratamento de efluente, faz-se fundamental no processo de remoção dos íons metálicos. Dentre esses parâmetros, destacam-se: a temperatura do processo, a corrente elétrica, a rotação do cátodo e o pH do banho eletrolítico.

- Efeitos da temperatura

A temperatura do banho eletrolítico influencia na polarização, difusão dos íons metálicos em solução e, conseqüentemente, altera a concentração do metal na camada de difusão, a eficiência faradaica e a composição do depósito obtido. Santana et al. (2013) destacaram que um aumento na temperatura do banho provoca o aumento da concentração de metais na interface metal/solução, além da diminuição da polarização podendo afetar principalmente a eficiência faradaica de metais depositados na presença de íons complexos.

O aumento da temperatura favorece o transporte de massa dos íons no banho eletrolítico, pois os íons ganham maior mobilidade e a viscosidade do fluido é diminuída. Desta forma, a temperatura também atua no equilíbrio de formação dos complexos iônicos, influenciando, portanto, no mecanismo reacional de redução e na composição dos revestimentos bimetálicos produzidos.

A temperatura altera ainda o potencial de redução dos metais, conforme predito pela Equação de Nernst, Equação 1, sendo E^0 o potencial padrão de eletrodo característico de cada reação; F a constante de Faraday, igual a 96487 C/mol; n o número de elétrons trocados pela redução-oxidação; R a constante dos gases ideais, igual a 8,3143 J/mol.K; T a temperatura em Kelvin, e $a_{Me^{n+}}$ a atividade do íon metálico que participa da reação (SKOOG et al., 2006; WOLYNEC, 2013).

É importante ressaltar que, conforme mencionado anteriormente, a temperatura atua no gradiente de concentração dos metais, influenciando não só diretamente como indiretamente no potencial de redução dos metais.

$$E = E^0 + \frac{RT}{F \cdot n} \cdot \ln(a_{Me^{n+}}) \quad (1)$$

- Efeitos da densidade de corrente

Assim como a temperatura, independentemente do tipo de técnica de eletrodeposição, a corrente influencia o processo difusional e o potencial do cátodo. De acordo com a teoria da difusão simples, o aumento da corrente com favorecimento da taxa de deposição de um metal altera o gradiente de concentração dos íons em solução e, assim, o processo difusional. Em relação ao potencial, um aumento na densidade de corrente favorece a deposição do metal menos nobre, aumentando a proporção desse metal no depósito. Em relação às ligas de NiCu, o uso de correntes mais elevadas favorece a formação do níquel, visto que este é o metal menos nobre na liga (GHOSH et al., 2000).

Em relação à morfologia, como sob elevadas densidades de correntes, a taxa de deposição influencia na taxa de difusão – a fim de o sistema manter a corrente elétrica, os íons percorrem o menor caminho entre o meio da solução e o depósito em formação, favorecendo a formação de estruturas dendríticas, as quais possuem forma semelhante a pinheiros (CALLISTER e RETHWISCH, 2012). Neste ponto, uma forma de mitigar esse problema é por meio da agitação do banho eletrolítico, homogeneizando as concentrações no seio do banho e na interface do eletrodo (GAILER e VAUGHAN, 1950). Além disso, o uso da técnica pulsada também reduz a influência da difusão e, portanto, a formação das estruturas dendrítica, mesmo com o aumento da corrente. GHAFERI et al. (2015) apontam ainda o aumento de microtrincas em ligas de FeCoW, que pode ser associado ao aumento na liberação de hidrogênio devido à elevação da corrente.

Adicionada às características dos revestimentos, a densidade de corrente influencia diretamente a redução e, considerando a ausência de reações paralelas, o processo dá-se segundo às leis de Faraday, onde a quantidade de metal depositado é proporcional à quantidade de eletricidade passando através do eletrólito, conforme

apresentado na Equação 2. Assim, o controle adequado da corrente aplicada permite controlar a espessura do revestimento formado.

Na prática, são verificadas muitas reações paralelas à redução do metal, assim como a evolução do hidrogênio e do oxigênio, reações de oxidação/redução, entre outras que dificultam essa previsão e diminuem a eficiência faradaica do processo (GAILER e VAUGHAN, 1950).

$$m = \frac{i \cdot t \cdot E}{F} \quad (2)$$

Em que: m é a massa depositada, i a corrente aplicada, t o tempo de corrente aplicada, F a constante de Faraday e E o número equivalente-grama do metal reduzido, ou seja, a razão entre a massa atômica e o número de elétrons envolvidos na redução de um íon metálico.

- Efeitos da rotação

Conforme apontado nos parâmetros anteriores, a transferência de massa é fundamental no processo, e a rotação é um parâmetro que influencia diretamente na hidrodinâmica do sistema. Diferentes autores destacam que a hidrodinâmica influencia não só na redução como também na composição e na morfologia dos materiais obtidos (SZPYRKOWICZ et al., 2005a).

Para eletrodeposição de cobre, NiCu e oxidação de cianeto, a literatura aponta a utilização de eletrodos rotatórios, como o RRDE (*rotating ring disk electrode*) e o RDE (*rotating disk electrode*), o que possibilita melhor previsão e controle da hidrodinâmica do processo (HOFSETH, 1991; ALMEIDA et al., 2002; DUTRA, 2013). Nos trabalhos de uso de eletrólise usando banho sintético para remoção de cobre, é ressaltado ainda, de acordo com a configuração da célula eletrolítica utilizada, o bombeamento do fluido (LU et al., 2002a; SZPYRKOWICZ et al., 2005a). Contudo, quando se trabalha com efluentes reais e vislumbrando aplicações práticas, os eletrodos rotatórios limitam a área de deposição e o uso de bombas está atrelado às configurações experimentais mais complexas e, em ambos os casos, o custo associado torna-se mais elevado.

Conforme apontado, a rotação influencia em todo o processo de eletrodeposição e, desta forma, na taxa de deposição. A contribuição da transferência de massa devido à quantidade de movimento aplicada sobre o sistema pela rotação catódica pode ser estimada considerando a convecção forçada oferecida pela rotação do substrato como sendo a responsável pela transferência de massa.

Considerando o sistema estudado neste trabalho, onde temos: uma placa plana girando em torno de seu próprio eixo a uma velocidade constante, o fluxo convectivo sendo impelido exclusivamente pela própria placa, e propriedades físicas do sistema constantes, o coeficiente convectivo de transferência dos íons metálicos k_c pode ser calculado pela Equação 3 (WELTY et al., 2007)

$$\frac{k_c \cdot d}{D_{MB}} = 0,62 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3)$$

$$Re = \frac{d^2 \cdot \omega}{\nu} \quad (4)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{MB}} \quad (5)$$

Sendo que d é o diâmetro do agitador, Re é o número de Reynolds, ω é a rotação catódica, ν é a viscosidade cinemática e Sc é o número de Schmidt. Neste trabalho o substrato funcionou como agitador e, desta forma, o diâmetro foi considerado igual à largura do substrato, de 2 cm.

O valor da difusividade (D_{MB}) dos íons metálicos em uma determinada solução e temperatura pode ser corrigida para a temperatura do processo de acordo com a Equação 6 (Reid et al., 1988).

$$D_M|_T = D_M|_{T=298} \cdot \frac{\mu_{MB}|_{T=298}}{\mu_{MB}|_T} \cdot \left(\frac{T}{298}\right) \quad (6)$$

Nesta, $D_M|_T$ e $D_M|_{T=298}$ são, respectivamente, a difusividade do metal na temperatura do experimento e a 25 °C (298 K), T é a temperatura do experimento, e $\mu_{MB}|_{T=298}$ e $\mu_{MB}|_T$ as viscosidades da água a 25 °C e na temperatura do processo, nesta ordem.

- Efeitos do potencial hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico (pH) do banho é um parâmetro essencial no processo de eletrodeposição de metais e suas ligas. Ele atua no equilíbrio de formação dos complexos e, portanto, na eletrodeposição dos metais, conforme apontado por diferentes autores (PORTO et al., 2017; BALDESSIN et al., 2018). O pH atua ainda nas diversas reações do processo, como influenciando o potencial da reação de evolução do hidrogênio. A evolução de hidrogênio é uma reação catódica que acontece paralelamente à redução dos metais, e, quando favorecida, reduz a eficiência de deposição do processo, podendo ainda fragilizar a liga e formar bolhas adsorvidas na superfície do revestimento, produzindo depósitos esponjosos ou pulverulentos, além de rachaduras (MARINHO et al., 2002).

Para eletrodeposição da liga NiCu, a literatura reporta que o uso do complexante citrato, usado também como tamponante, conduz ao potencial hidrogeniônico levemente ácido, de 4 a 6 (BASKARAN et al., 2006; RAJASEKARAN e MOHAN, 2009; THURBER et al., 2016). Thurber et al. (2016) ressaltam a restrição do pH de trabalho devido à formação de complexos insolúveis. A formação de sais insolúveis é outro motivo pelo qual os agentes complexantes são utilizados, uma vez que na ausência de complexantes em valores de potencial hidrogeniônico superiores a 8, ocorre a formação de hidróxidos insolúveis da maioria dos metais (BALINTOVA e PETRILAKOVA, 2011). Desta forma, na literatura é reportado não só o uso de banhos eletrolíticos contendo citrato e hidróxido de sódio, como também o uso de citrato-amônia com o objetivo de elevar o pH mantendo o íon metálico em solução por meio da formação de complexos com o citrato (CHERKAOUI et al., 1988; GHOSH et al., 2000).

3.3. MATERIAIS METÁLICOS CONTENDO COBRE

O cobre é conhecido por sua vasta aplicação em diferentes áreas, como o uso em reatores, tanques de armazenamento, nas tubulações de transporte de combustíveis e algumas peças industriais (SUNDUS et al., 2017). Devido a sua elevada condutividade, o cobre é utilizado na confecção de fiação elétrica para transmissão e distribuição de energia. Por esta propriedade, ele é também empregado na indústria de circuito impresso, na fabricação de interconectores metálicos e em eletrônicos portáteis tais como notebook, celular e *chips* (BASKARAN et al., 2006). Outra aplicação não menos importante, e que gera quantidades significativas de

efluentes contendo cobre, é a galvanoplastia usada na produção de moedas (DUTRA, 2013). Dentre as propriedades deste metal, destacam-se a condutividade térmica e elétrica, boa maleabilidade, resistência à corrosão e a ductibilidade (PEDROZO e LIMA, 2001). Desta forma, aponta-se a importância econômica da recuperação do cobre dos efluentes da indústria de folheados, lembrando que ele é o metal em maior abundância na água de enxágue.

Em adição às propriedades e vasto uso do cobre puro, o cobre constitui diferentes ligas metálicas, como as ligas CuW e NiCu, que apresentam características especiais e desejadas pelo mercado. As ligas CuW apresentam-se promissoras, sendo caracterizadas pela elevada condução elétrica e térmica, baixa expansão térmica e alta resistência à fricção (ROMANKOV et al., 2016). Essas ligas têm sido produzidas por outros mecanismos diferentes da eletrodeposição, como sinterização e moldagem com injeção de pó. Bacal et al. (2015) reportaram a obtenção da liga Cu-W por eletrodeposição com superfície lisa e sem trincas, e Vernickaite et al. (2016) obtiveram não só Cu-W, como também uma liga ternária contendo cobre, cobalto e tungstênio, atingindo 90% de eficiência de deposição (BACAL et al., 2015; VERNICKAITE et al., 2016). Gentil (2011) destaca ainda que o processo de eletrodeposição é comumente utilizado para fabricação de revestimentos metálicos por possibilitar formação de revestimentos finos, que fornecem proteção adequada e evitam o excesso de metal depositado.

As ligas de NiCu são muito estudadas, sendo crescente o interesse por sua eletrodeposição em diferentes composições de banho eletrolítico e variando as propriedades e razão cobre/níquel na liga. Elas destacam-se por suas propriedades mecânicas, como força de tração, ductilidade e maleabilidade, propriedades magnéticas (Ni é ferromagnético e Cu é diamagnético), elevada resistência à corrosão em ambientes agressivos corrosivos, boas propriedades catalíticas, características de expansão e condução térmica (BASKARAN et al., 2006; ALPER et al., 2008; ROMANKOV et al., 2016).

As ligas NiCu que contêm cerca de 30 % a 40 % de Cu são conhecidas pela elevada resistência à corrosão em meio ácido, básico e especialmente em soluções contendo cloreto ou ambientes marinhos. Essas ligas, quando com traços de outros elementos químicos como ferro, manganês, silício, titânio e alumínio, constituem um conjunto de ligas metálicas denominadas comercialmente de Monel®. Devido as suas características, essas ligas têm sido utilizadas na construção de

embarcações marítimas e em trocadores de calor que usem a água do mar para refrigeração, e aplicadas ainda contra agressividade da atmosfera marinha, na forma de pó, em tintas utilizando banhos amoniacais (SINGH e GUPTA, 2001; PACHECO, 2006).

Além das ligas, o óxido de cobre I (Cu_2O) também apresenta ampla aplicabilidade. Ele é semicondutor do tipo p com uma *band gap* de 2.0 eV, que tem um elevado coeficiente de absorção com baixa toxicidade e, por isso, tem sido empregado em diferentes áreas como catalisador para produção de hidrogênio por hidrólise de água, em baterias lítio-íon, sensores de gás, fotocatalisador e materiais para células solares (YANG et al., 2016; WANG et al., 2018). Essa mesma característica físico-química é usada ainda para atuar na degradação de poluentes orgânicos (YU et al., 2017). Outra área crescente para utilização desse óxido é como ativo em tintas e vernizes para prevenção de crescimento de microrganismos em superfícies submersas em água (WU et al., 2019).

3.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento ou delineamento experimental é uma técnica sistemática utilizada para estudo e otimização de produtos e processos objetivando a redução de custos e tempo, principalmente em processos com muitas variáveis. Ela é reportada por diferentes autores no estudo dos parâmetros operacionais para eletrodeposição de ligas metálicas (PORTO et al., 2017; BALDESSIN et al., 2018).

É uma ferramenta fundamentada na teoria estatística que permite uma combinação de todas as variáveis e, com isso, determinar a significância da influência de cada uma no desempenho de um determinado processo. Permite ainda avaliar a sinergia entre as variáveis e como ela atua no resultado, e obter um modelo estatístico empírico para descrever o fenômeno sob análise na faixa estudada, assim como avaliar se o mesmo é significativo e/ou preditivo dentro do intervalo estatístico de confiança escolhido (RODRIGUES e LEMMA, 2014). Dentre as técnicas abordadas pela metodologia de planejamento experimental, foram utilizados no presente trabalho e serão destacados neste tópico, o planejamento fatorial completo, o planejamento composto central, assim como a análise de superfície de resposta.

Experimentos delineados em esquemas fatoriais apresentam combinações entre os níveis de dois ou mais fatores, sendo fatores as variáveis independentes que podem influenciar no resultado sob estudo e nível o número de quantidade das

variáveis a serem analisadas. Quando todas as combinações possíveis entre os níveis de cada fator estão presentes no delineamento e o número de níveis é 2, o planejamento experimental fatorial completo é representado por 2^k , sendo k o número de fatores estudados. Essa técnica é utilizada quando se tem poucas variáveis independentes e aplicada para medir a influência dos fatores em uma dada resposta de um processo (BARROS NETO et al., 2001).

Conforme apontado, os níveis representam o número de quantidade das variáveis que será analisado. Por exemplo, se o planejamento possui dois níveis, um para cada variável, serão analisados dois valores reais distintos. Os níveis são, portanto, valores codificados dos valores reais, e a conversão entre esses valores é dada pela Equação 7 (BARROS NETO et al., 2001)

$$x_j = \frac{r_j - r_0}{\Delta r} \quad (7)$$

Nesta, x_j é o valor codificado da variável j , r_j é um valor real que se quer codificar, r_0 é o valor real no ponto central e Δr é a variação real da variável j .

Assim como em experimentos conduzidos sem o uso do delineamento experimental, a avaliação do erro experimental é de fundamental importância para validação estatística dos resultados obtidos. No planejamento fatorial completo e no composto central, esta análise é efetuada com a adição de múltiplos ensaios no ponto central do espaço experimental, possibilitando o cálculo do erro puro. Esse erro é o desvio padrão de amostras multiplicadas de forma autêntica, sendo entendido como representante do erro experimental de todos os experimentos do planejamento experimental e evidenciam a qualidade da repetibilidade do processo (BARROS NETO et al., 2001; RUNGER e MONTGOMERY, 2002; RODRIGUES e LEMMA, 2014).

Além do erro puro, o planejamento experimental possibilita a determinação do erro residual, calculado a partir dos efeitos, os quais englobam no resultado o valor da influência dos fatores e da sinergia entre eles. Esse erro é utilizado para seleção dos efeitos na obtenção do modelo estatístico empírico que descreve a influência das variáveis no resultado, considerando o limite de confiança escolhido. No presente trabalho, a avaliação dos efeitos foi realizada por meio do *software* Statistica® 8.0, considerando erro puro, limite de confiança de 95% e utilizando o método de *backward*

elimination. Nesse método, aplica-se a avaliação e eliminação dos efeitos com a finalidade de aumentar o ajuste do modelo obtido pelo tratamento estatístico aos dados experimentais, reduzindo o erro residual (CHEW et al., 2017).

Após aplicação do *backward elimination*, a análise da significância do modelo obtido é realizada por meio da análise de variância a partir dos valores dos erros puro e residual. ANOVA é um acrônimo de *Analysis of Variance* e é uma tabela que apresenta os parâmetros para análise da significância e predição dos modelos estatísticos por meio dos testes F, no limite de confiabilidade adotado. Esses testes apontam se o modelo é significativo, indicando que ele representa os dados experimentais, ou preditivo, quando possibilitam ainda a previsão de dados não obtidos experimentalmente, dentro do espaço experimental estudado.

Com os resultados do planejamento fatorial completo de significância dos fatores e um modelo matemático linear que descreva o comportamento da variável de saída (resultado), é possível obter uma superfície de resposta. A superfície de resposta é um modelo em geral apresentado na forma tridimensional que possibilita uma melhor avaliação da direção de máxima inclinação, a qual aponta para uma região de ótimo, para onde os valores reais estudados devem ser deslocados e, então, deve ser realizado novo planejamento experimental, se o objetivo for otimização (CHIANG et al., 2007). A chamada metodologia de resposta envolve, portanto, diferentes delineamentos experimentais e o conjunto de métodos matemáticos e estatístico para estudo de variáveis controladas (fatores) e mensuráveis (respostas). Ela é composta de duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes forem necessárias a fim de atingir uma região ótima da superfície investigada (BARROS NETO et al., 2001).

Uma vez determinada a região de ótimo pela metodologia de superfície de resposta, a superfície terá uma curvatura, sendo necessário um modelo quadrático para descrever o processo. Desta forma, o delineamento composto central rotacional (DCCR) é utilizado após a realização do deslocamento dos valores dos parâmetros para uma área de ótimo com a finalidade de avaliar o modelo estatístico empírico, considerando um modelo matemático de segunda ordem. Neste modelo, além das 2^k combinações possíveis, são adicionadas ao planejamento k repetições no ponto central e $2k$ ensaios axiais. Os pontos axiais são situados nos eixos do sistema de coordenadas com distância $\pm \alpha$ da origem e, segundo Myers e Montgomery (1995), esses pontos axiais que participam da estimativa dos termos quadráticos do modelo

de segunda ordem. O valor de α é utilizado no planejamento rotacionado e apresentado na Equação 8 (ANDRADE, 2012).

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (8)$$

Com o uso desse tipo de planejamento para os processos otimizados, observa-se a curvatura característica da otimização na superfície de resposta, assim como se obtém um modelo estatístico empírico adequado e significativo aplicado aos dados experimentais. É importante ressaltar que os modelos estatísticos empíricos desenvolvidos seguindo a metodologia descrita neste tópico, muitas vezes denominados de modelos matemáticos, limitam-se à faixa de níveis avaliados.

3.5. CORROSÃO

A corrosão pode ocorrer sobre diversos tipos de materiais e em diferentes atividades, como nas indústrias química, petroquímica, de construção civil, naval, automobilística, nos meios de transporte ferroviário, aéreo, entre outras. O processo de corrosão pode produzir alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais, como a deterioração do material (GENTIL, 2011). Além disso, as perdas financeiras ocasionadas pelos processos de corrosão são muito elevadas, alcançando entre 1 % e 5 % do PIB dos países. No Brasil, segundo um estudo norte-americano, o prejuízo atingiu o equivalente a R\$ 236 bilhões em 2015 (Portal Fator Brasil, 2016).

Diferentes revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição são desenvolvidos e estudados como uma forma de aumentar a resistência à corrosão de um dado material metálico, tais como o NiW (TSYNTSARU et al., 2012; PORTO et al., 2017) e NiCu (GHOSH et al., 2000; THURBER et al., 2016). Esses novos revestimentos metálicos são também uma alternativa de substituir os revestimentos obtidos a partir de banhos contendo íons de cromo, conhecidos por serem prejudiciais ao ambiente, agentes mutagênicos e carcinogênicos.

A corrosão é um processo heterogêneo de oxidação e redução que envolve reações de transferência de elétrons entre o metal e o meio ambiente (SANDOVAL-JABALERA et al., 2006). Segundo Gentil (2011), a multiplicidade de reações envolvidas faz com que não tenha um único método de ensaio de corrosão e, por

razões de reprodutibilidade de resultados, os ensaios devem ser efetuados considerando as reais possibilidades e o desenvolvimento do processo corrosivo.

Para novos revestimentos metálicos desenvolvidos em laboratório, os ensaios são realizados objetivando uma triagem inicial das propriedades do material e são normatizados, em sua maioria, pela *ASMT (American Society for Testing and Materials)* e pela *NACE (National Association of Corrosion Engineers)* (GENTIL, 2011). Dentre esses ensaios, os testes eletroquímicos são comumente aplicados no desenvolvimento de novos revestimentos metálicos. Eles possibilitam maior controle e maior conhecimento sobre as características do novo material ou sobre as variáveis do processo de fabricação do mesmo que influenciem na corrosão, além de permitir conhecer as formas de corrosão que ocorrem no novo produto.

3.5.1. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO

Segundo Wolyneec (2013), os principais ensaios eletroquímicos utilizados na avaliação da taxa de corrosão generalizada dos materiais metálicos são os seguintes métodos: a) de extrapolação das retas de Tafel; b) de três pontos; c) de polarização linear (ou de Stern - Geary); d) do eletrodo duplo; e) do eletrodo duplo direto. Dentre eles, o método de polarização linear é o mais aceito para realização das medidas de resistência de polarização e está especificado na norma ASTM G59-97 (2009).

Outros dois ensaios bastante difundidos nos estudos acadêmicos é a espectroscopia de impedância eletroquímica e o método de extrapolação da reta de Tafel. A espectroscopia de impedância eletroquímica permite determinar com razoável precisão o valor da resistência à polarização do material metálico em estudo, sendo essa especificada na norma ASTM G 106-98 (2010). Já o método extrapolação das retas de Tafel possibilitam a determinação da corrente de corrosão e, conseqüentemente, a estimativa da taxa de corrosão do material em estudo.

O método de polarização linear, também chamado de resistência à polarização linear (RPL), foi proposto inicialmente por Stern e Geary, em 1957, como uma técnica para determinação da taxa de corrosão (WOLYNEC, 2013). As curvas de polarização linear são obtidas por meio de equipamentos denominados potenciostatos quando se polariza um metal em torno de 20 mV do potencial de corrosão, também denominado de potencial de circuito aberto. Esse potencial é medido em relação a um eletrodo de referência e constitui o potencial que um eletrodo assume em uma dada

solução. O comportamento do metal frente à mudança no potencial é avaliado por meio das curvas de polarização experimentais, que mostram a relação entre o potencial aplicado ao eletrodo e a corrente medida no potenciostato. Como resultado, traçando a tangente à curva, obtém-se o valor da resistência à polarização, conforme apresentado na Equação 9.

$$\left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} = R_p \quad (9)$$

Neste ponto é importante ressaltar que a polarização de um eletrodo pode ser de ativação, queda ôhmica e por transporte de massa. A polarização por transporte de massa dá-se pelo esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo, e a polarização por queda ôhmica é devido à baixa condução do eletrólito quando a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Mantendo o eletrólito com elevada condução, que é o caso dos meios corrosivos empregados em teste, e utilizando uma célula eletrolítica com design adequado, a polarização por ativação é a grandeza medida nos testes de corrosão.

Nos ensaios de corrosão ela apresenta a relação de transferência do elétron do eletrodo para o meio eletrolítico e, portanto, é considerada diretamente proporcional à resistência à corrosão generalizada, possibilitando o uso desse resultado na avaliação do desempenho dos materiais nos meios corrosivos (WOLYNEC, 2013). Porém, este método não possibilita a determinação da taxa de corrosão, denominado por alguns autores como corrente de corrosão (i^*) (WOLYNEC, 2013). Para este cálculo é necessário o conhecimento prévio dos declives de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c), conforme ilustrado na Figura 2 e descrito pela equação de Wagner-Traud (Equação 10).

Na teoria, os valores de b variam entre 0,03 e 0,18 V para sistemas controlados por polarização de ativação em uma única etapa, dependendo da carga elétrica transferida no processo. Entretanto, conforme ressaltado por Wolyneec (2013), a corrosão pode ocorrer em diversas etapas, sendo o mecanismo afetado não só pela constituição como pelo pH do meio corrosivo.

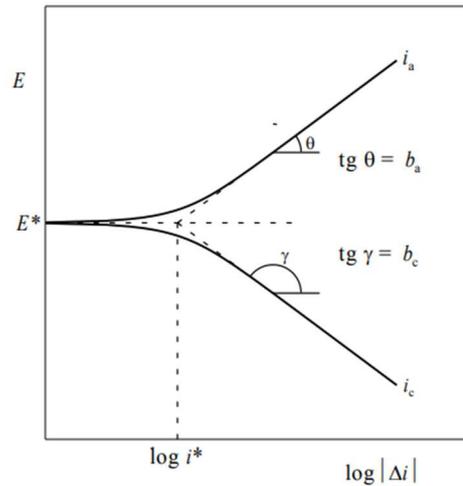


Figura 2 – Representação da equação de Wagner-Traud em um gráfico E vs log|Δi| (adaptado de Wolyneć, 2013)

$$\Delta i = i^* \left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (10)$$

Os declives de Tafel são obtidos por curvas de polarização semelhantes às aplicadas no método RPL, quando realizadas utilizando uma faixa de potencial em torno de 250 mV em relação ao potencial de corrosão, possibilitando determinar as inclinações de Tafel, e, conseqüentemente, o coeficiente B de Stern-Geary, a resistência à polarização e a taxa de corrosão, conforme as equações 13 a 15.

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E}\right)_{\Delta E=0} = 2,303 \cdot i^* \cdot \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|}\right) = \frac{1}{R_p} \quad (11)$$

$$B = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303 \cdot (b_a + |b_c|)} \quad (12)$$

$$i^* = \frac{B}{R_p} \quad (13)$$

Em que i (A) é a corrente; i^* (A) é a corrente de corrosão; B (V) é o coeficiente de Stern-Geary; b_a (mV) e b_c (mV) são os declives de Tafel e R_p (Ohm) é a resistência à polarização. Na Figura 2 é ilustrado também o potencial de corrosão, denominado por E^* , sendo obtido no método de extrapolação de Tafel, e representa

o potencial característico de um eletrodo em um dado eletrólito condutor, também de potencial em circuito aberto.

Wolyneec (2013) destacou que a vantagem do método de polarização linear com relação ao de extrapolação de Tafel é o fato de aplicar potenciais próximos do potencial de corrosão e, portanto, o sistema avaliado ser submetido a uma menor perturbação e menores problemas de queda ôhmica. Gentil (2011) também alertou para este possível problema e afirmou que para se definir a reta de Tafel podem ocorrer mudanças irreversíveis na superfície metálica e, portanto, outros métodos são mais utilizados, como o da polarização linear. Porto et al. (2018) apontaram ainda a equivalência dos métodos para determinação da resistência à polarização de ligas de NiW.

Em meios resistivos, a determinação da resistência de polarização pelos métodos, como a polarização linear e a extrapolação de Tafel, por exigir a compensação da queda ôhmica, muitas vezes inviabiliza o ensaio. Por outro lado, mesmo nesses casos de elevada resistência, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica permite determinar com precisão o valor de R_p (WOLYNEEC, 2013). Esta técnica destaca-se ainda por aplicar polarizações inferiores às técnicas de polarização, causando menores alterações nos corpos de prova.

Diferente das técnicas de polarização, onde é empregada uma corrente contínua (DC), a espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na aplicação de um potencial ou corrente com variação senoidal, de pequena amplitude, variando a frequência da onda empregada e originando um sinal alternado de corrente ou potencial como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema. Na prática, a aplicação de potencial é mais empregada.

Os resultados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica possibilitam um vasto conhecimento dos fenômenos que ocorrem no sistema metal-meio corrosivo. A apresentação do resultado mais usual é o diagrama de Nyquist, o qual permite identificar uma correlação entre os diferentes componentes do sistema eletroquímico com os componentes elétricos de semelhante função. A Figura 3 ilustra um exemplo de diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples constituído de eletrodo metálico e eletrólito condutor.

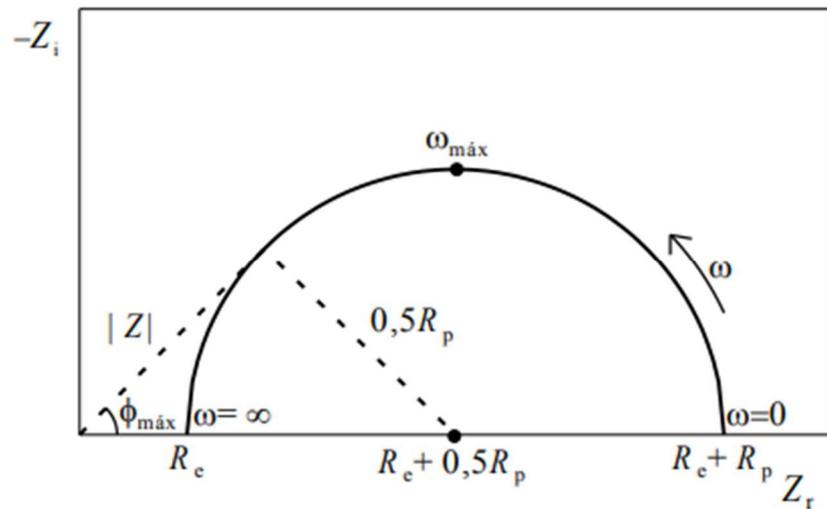


Figura 3 – Exemplo de diagrama de Nyquist (adaptado de Wolyneć, 2013)

Na Figura 4 é apresentado o circuito equivalente, que é um circuito elétrico representando os elementos elétricos correlacionados com os elementos do sistema eletroquímico real. Desta forma, o R_c comporta-se como um resistor elétrico e representa a resistência do eletrólito à condução, expressando, portanto, a queda ôhmica. O outro resistor presente no circuito equivalente, R_p , representa a resistência à polarização do eletrodo, o qual é o objeto do estudo da corrosão, conforme mencionado anteriormente. O último elemento, C_{dc} , ilustrado como um capacitor, representa a dupla camada elétrica que se forma no eletrodo devido à distribuição de cargas na interface entre o metal e a solução.

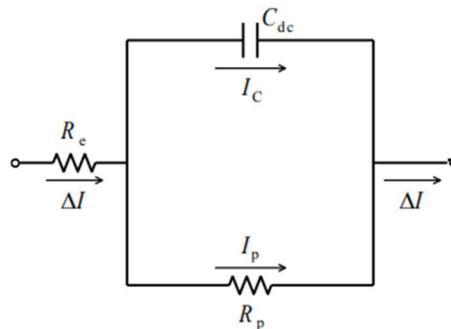


Figura 4 – Exemplo de circuito equivalente relativo ao diagrama de Nyquist apresentado na Figura 3 (adaptado de Wolyneć, 2013)

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia de eletrodeposição utilizada para remoção dos íons de metais dos banhos eletrolíticos, bem como os delineamentos dos planejamentos experimentais para desenvolvimento deste trabalho. Será abordada também a descrição da avaliação matemática da eficiência de deposição e da cinética dos processos e das técnicas físico-químicas aplicadas para caracterização dos revestimentos metálicos.

4.1. ELETRODEPOSIÇÃO

4.1.1. SUBSTRATO

Os substratos empregados como base para eletrodeposição foram lâminas de cobre ou lâminas de aço SEA 1020, na dimensão 2 cm por 2 cm, submetidas previamente aos tratamentos mecânico e químico para remoção das impurezas e uniformização da superfície. No substrato de cobre, o tratamento mecânico foi realizado com lixas d'água grão 400 e grão 1200. Em seguida, foi realizado o tratamento químico por 2 minutos de imersão em NaOH 10 % m/v para eliminar as gorduras, e, na sequência, após lavagem com água desionizada, imersão em H₂SO₄ 1% v/v, por 2 minutos, para ativação da superfície (BALDESSIN et al., 2018). No substrato de aço, o tratamento mecânico foi realizado com lixas d'água grão 220, grão 400 e grão 1200, devido à necessidade de maior abrasão para remoção de óxidos superficiais. No aço, o tratamento químico realizado foi similar ao do cobre, exceto pela imersão em HNO₃ 1 % v/v, sendo esse ácido aplicado por ser um monoácido e devido à susceptibilidade do aço SEA 1020 à corrosão em meio ácido, quando se usou o diácido H₂SO₄.

No processo de eletrodeposição, o substrato é colocado como cátodo de uma célula eletrolítica de dois eletrodos, onde o eletrólito é conhecido como banho eletrolítico. O substrato de cobre ou aço foi acoplado ao eletrodo rotatório por meio de uma haste, obtida juntamente com a forma quadrada do eletrodo de trabalho, conforme ilustrado na Figura 5. A delimitação da área de 8 cm² do eletrodo foi realizada com resina (esmalte) aplicada na haste. A resina foi aplicada após finalização dos tratamentos mecânicos e químicos, sendo seca em estufa a 80 °C por 2 minutos. Após finalizado o preparo do substrato, ele foi colocado em dessecador e, em seguida, sua massa determinada por pesagem até massa constante em uma balança analítica (Shimadzu – Modelo AUY220).

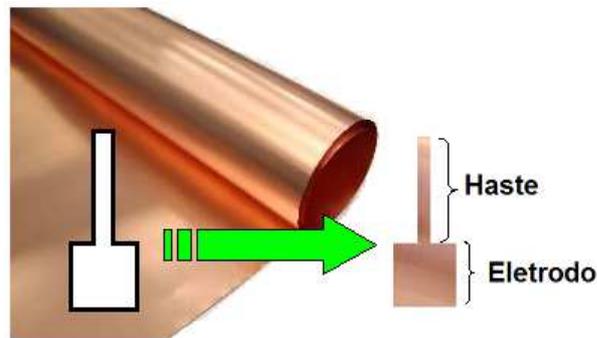


Figura 5 – Ilustração do corte do eletrodo de cobre (adaptado de Porto, 2016).

4.1.2. BANHO ELETROLÍTICO ENSAIOS REMOÇÃO DE COBRE

Os banhos eletrolíticos foram um efluente industrial, sem alteração, gerado por uma indústria de bijuterias da região metropolitana de Campinas. Também denominado de água de enxágue, o efluente foi constituído de uma solução aquosa originária das lavagens sequenciais das peças fabricadas por essa indústria e, portanto, continha resíduos advindos de todos os banhos de eletrodeposição utilizados no processo produtivo. Destaca-se que a indústria que cedeu os resíduos empregados neste trabalho não utiliza banhos de níquel em sua produção, devido ao elevado potencial alergênico do níquel e, portanto, os banhos utilizados neste trabalho contêm apenas traços de níquel advindo do banho de ouro, o qual é uma mistura de ouro com outros metais, de acordo com a coloração desejada.

Esse efluente foi caracterizado quanto a sua composição química, determinando a concentração dos íons metálicos e dos ânions cianetos, os quais são utilizados como agentes complexantes na indústria de galvanoplastia. As concentrações dos metais em solução foram obtidas pelas técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os ensaios de ICP-OES foram realizados pela Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp no equipamento Perkin Elmer – Optima 8300. Já a concentração dos ânions cianetos foi determinada por Titulação Potenciométrica, usando o Nitrato de Prata (AgNO_3) como titulante.

4.1.3. BANHO ELETROLÍTICO ENSAIOS PRODUÇÃO DE NiCu

Para os estudos de produção de revestimentos de NiCu a partir de efluente industrial, os banhos eletrolíticos tiveram como base a água de enxágue descrita no

item 4.1.3. Para completar o banho eletrolítico foram adicionados: sulfato de níquel como fonte do níquel a ser depositado; citrato de amônio como agente complexante; dodecilsulfato de sódio, a fim de impedir a formação de bolhas de hidrogênio na liga formada, e hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico, para ajuste do pH. Para os estudos preliminares com banho sintético, adicionou-se ainda sulfato de cobre como fonte de cobre, uma vez que a base utilizada foi água desionizada.

4.1.4. ENSAIOS DE ELETRODEPOSIÇÃO

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados em dois tipos de células eletrolíticas: célula eletrolítica encamisada, conforme ilustrado na Figura 6a, e célula sem encamisamento, Figura 6b. Na célula eletrolítica encamisada foi utilizado um banho termostático de circulação de água para controle da temperatura da água no encamisamento. A célula sem encamisamento teve sua temperatura controlada por imersão da célula em banho termostático. Os experimentos no ponto central do planejamento experimental para otimização de remoção de cobre foram realizados em ambas células, apontando que o *design* do reator, neste caso, não influencia o resultado de eficiência de remoção, porcentagem e composição. A célula encamisada foi utilizada preferencialmente para os experimentos com temperatura inferior a 30 °C.

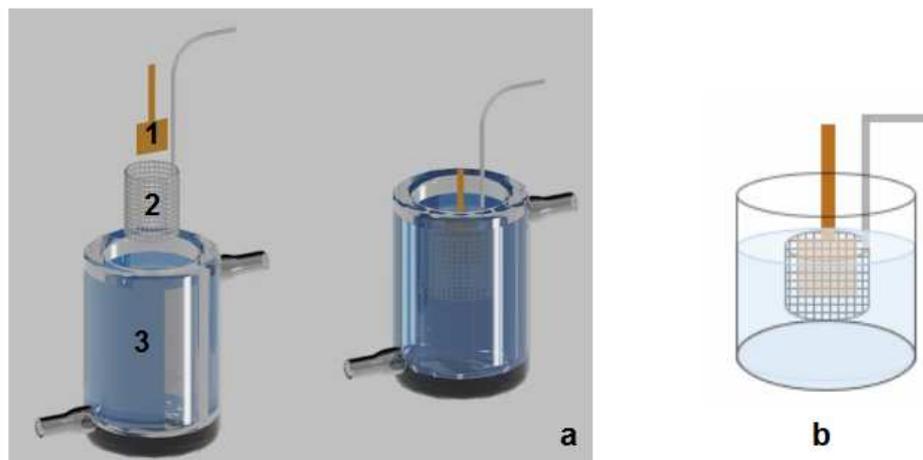


Figura 6 – a) Representação esquemática da célula eletrolítica encamisada sendo que 1 é o substrato, 2 é a malha oca de platina e 3 é o eletrólito. b) Representação esquemática da célula eletrolítica sem camisa

A eletrodeposição foi conduzida utilizando o potenciostato/galvanostato modelo VersaStat3, da marca Princeton Applied Research, para aplicação da corrente entre o substrato e a malha cilíndrica de platina, no modo galvanostato, por meio da

técnica cronopotenciométrica denominada *fast galvanic pulse*. O substrato foi ainda acoplado em um eletrodo rotatório modelo Pattern 616A da marca Princeton Applied Research para manter as condições hidrodinâmicas do banho eletrolítico constantes durante o processo.

A técnica de cronopotenciometria pulsada utilizada neste trabalho é denominada de *fast galvanic pulse* pelo curto intervalo de tempo, na ordem de milissegundos, de aplicação da corrente durante a cronopotenciometria. Semelhante à cronopotenciometria, o processo é realizado em uma célula eletroquímica de dois eletrodos; porém, nessa técnica são aplicados ciclos sequenciais constituídos de aplicação de corrente seguido de corrente nula. O tempo de duração da aplicação da corrente é também denominado de t_{on} , sendo t_{off} o tempo de ausência de aplicação de corrente, conhecido como tempo de relaxamento (GHOSH et al., 2000). A soma de t_{on} e t_{off} é denominada t_{total} , que é o tempo equivalente a um ciclo e foi mantido constante e igual a 10 ms para todos os experimentos deste trabalho.

Os tempos t_{on} e t_{off} relacionam-se pela equações 14 e 15, em que f é a frequência do pulso e θ é o *duty cycle*, que corresponde à porcentagem do tempo total de um ciclo em que a corrente está sendo aplicada. No presente trabalho, o tempo equivalente a um ciclo foi mantido em 10 ms. Portanto, semelhante ao trabalho de Cherkaoui et al. (1988), 100 Hz foi o valor de frequência do pulso. A variável *duty cycle* não foi fixada, sendo um dos objetos de estudo da pesquisa realizada.

$$f = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad (14)$$

$$\theta = t_{on} \cdot f \quad (15)$$

Os experimentos de eletrodeposição de Cu e NiCu tiveram duração de 30 minutos e, considerando o tempo de cada ciclo de 10 ms, foram constituídos de 180.000 ciclos da técnica *fast galvanic pulse*. Após o término dos 30 minutos de eletrodeposição, as lâminas de substrato com os depósitos foram lavadas, secas em estufa a 80 °C por 3 minutos e colocadas em dessecador. As massas dos depósitos metálicos foram obtidas por pesagem em balança analítica e utilizadas nos cálculos de eficiência de deposição. Para eletrodeposição do cobre, o banho eletrolítico foi analisado antes e após os 30 minutos de eletrodeposição, por meio da técnica de

espectroscopia de absorção no UV-Visível, para determinação da concentração de cobre, possibilitando a avaliação da remoção do cobre do banho eletrolítico.

4.1.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O primeiro planejamento experimental foi desenvolvido objetivando a otimização da remoção de cobre e, desta forma, o banho eletrolítico foi o efluente contendo $6,77 \times 10^{-3}$ mol/L de íons de cobre, pequena concentração de níquel, ouro e 0,32 mol/L de cianeto. Esse efluente foi utilizado sem ajuste do potencial hidrogeniônico, sendo este valor 1,74. Isso porque a elevada concentração de íons de cobre e cianeto induz à precipitação química quando se eleva o pH da solução. Ressalta-se também que o uso do pH natural do efluente reduz as etapas de alteração de pH para uma futura real aplicação industrial.

Os tempos t_{on} e t_{off} da técnica *fast galvanic pulse*, a temperatura do banho eletrolítico, a corrente elétrica aplicada e a rotação catódica foram avaliadas de acordo com o planejamento experimental fatorial completo 2^4 . Após a análise dos resultados e constatação de que o ponto central era o ponto de ótimo, foram realizados ensaios de pontos adicionais para completar o planejamento composto central 2^4 , totalizando 29 experimentos, com 5 réplicas do ponto central. A decodificação dos níveis do planejamento composto central realizado foi apresentada na Tabela 1. Vale ressaltar que os experimentos foram realizados de forma randômica para evitar erro sistemático e as réplicas do ponto central (0) foram realizadas a fim de verificar a repetibilidade do processo.

Tabela 1 – Valores das variáveis codificadas para o planejamento composto central de remoção de cobre

Variáveis	Nível (-2)	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)	Nível (+2)
Temperatura (°C)	23	30	37	44	51
Método = $t_{on} + t_{off}$ (ms)	0,1+9,9	0,5 +9,5	1+9	1,5 +8,5	2+8
Corrente (mA)	10	100	190	280	370
Rotação (rpm)	0	35	70	105	140

Para maior compreensão sobre a formação da liga metálica de NiCu foi realizada uma análise da influência do pH, concentração de níquel e corrente elétrica, a partir de banhos sintéticos. Neste estudo, o banho eletrolítico foi composto por:

sulfato de cobre e sulfato de níquel, como sais fonte de cobre e níquel a serem depositados; citrato de amônio (0,30 mol/L) como agente complexante; dodecilsulfato de sódio, a fim de impedir a formação de bolhas de hidrogênio na liga formada, e hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico para ajuste do pH.

A concentração de sulfato de cobre foi de 0,007 mol/L, concentração aproximada de cobre no resíduo industrial procedente da indústria de bijuterias (NEPEL et al., 2018). A concentração de sulfato de níquel, o pH e a corrente elétrica aplicada foram ajustados conforme o planejamento experimental fatorial completo 2^3 , com 3 experimentos no ponto central. Os valores dessas variáveis de entrada estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores das variáveis decodificadas para eletrodeposição de NiCu de banho sintético

Variáveis	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
pH	2,0	5,5	9,0
C_{Ni} (mol/L)	0,030	0,065	0,100
Corrente (mA)	200	400	600

Os demais parâmetros experimentais utilizados na eletrodeposição foram obtidos do estudo da otimização da remoção de cobre da água de enxágue. Desta forma, a técnica *fast galvanic pulse* foi conduzida com pulsos de aplicação de corrente (t_{on}) de 1 ms, seguidos de intervalos de 9 ms sem aplicação de corrente (t_{off}); a rotação catódica foi configurada em 70 rpm e a temperatura de 40 °C foi mantida constante durante os 30 minutos de experimento.

Do planejamento da Tabela 2, a liga NiCu, com composição semelhante ao conhecido material anticorrosivo Monel®, foi obtida em potencial hidrogeniônico igual a 9, elevados valores de corrente e de concentração de níquel.

Assim, a eletrodeposição de NiCu a partir do efluente industrial foi desenvolvida na temperatura de 40 °C, pH 9, banho eletrolítico contendo, além de cobre e cianeto advindos do efluente, 0,30 mol/L de citrato de amônio, sulfato de níquel e hidróxido de amônio, utilizado no ajuste do pH. A corrente aplicada no t_{on} , a rotação catódica e a concentração de sulfato de níquel foram avaliadas de acordo com o planejamento experimental fatorial completo 2^3 , com 3 réplicas do ponto central, apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores das variáveis decodificadas para eletrodeposição de NiCu de efluente industrial

Variáveis	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Concentração Ni (mol/L)	0,10	0,15	0,20
Corrente (mA)	300	450	600
Rotação (rpm)	20	70	120

4.1.6. EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO

A eficiência de deposição, também conhecida como “rendimento Faradaico” é uma grandeza que quantifica a carga elétrica realmente utilizada na eletrodeposição. Para determinação da eficiência da eletrodeposição dos recobrimentos metálicos obtidos, faz-se necessária a determinação da fração mássica de cada metal constituinte do recobrimento, a qual foi obtida por EDX.

Essa grandeza foi calculada de acordo com a Equação 16, em que: ε (%), representa a eficiência de deposição; m (g) é a massa do recobrimento metálico; i (A) a corrente elétrica total aplicada no eletrodo de trabalho; w_j a fração mássica do metal j no recobrimento determinada por EDX; n_j o número de elétrons transferidos de cada átomo metálico (j), considerando a completa redução do Ni (II) e Cu (II); M_j (g/mol) a massa atômica de cada metal j , e F a constante de Faraday igual a 96.485 Coulomb/mol.

$$\varepsilon = \frac{m \cdot F}{i \cdot t} \sum_j \frac{n_j \cdot w_j}{M_j} \cdot 100 \quad (16)$$

O tempo t de aplicação da corrente elétrica foi calculado de acordo com a Equação 17. Nessa equação o valor 180.000 foi o número total de ciclos de cada experimento e t_{on} o tempo de aplicação de corrente, em cada ciclo, o qual variou de acordo com os planejamentos experimentais.

$$t = t_{on\ total} = 1.800.000 \cdot t_{on} \quad (17)$$

4.1.7. PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DOS METAIS

A porcentagem de remoção de Cobre (%Rem) do efluente foi determinada a partir das concentrações final (C_f) e inicial (C_i) de cianeto de cobre, obtidas por espectroscopia de absorção no UV-Visível em $\lambda = 800$ nm, no equipamento MetaSpec Pro, modelo UV5200. A porcentagem de remoção foi calculada pela Equação 18. As concentrações C_i e C_f foram obtidas, respectivamente, antes e após os experimentos de eletrodeposição.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (18)$$

4.1.8. TAXA DE DEPOSIÇÃO

A taxa de deposição real de cobre, W_{real} , foi calculada pela razão entre a massa final de cobre depositado no substrato e o tempo de 30 minutos. A taxa de deposição devida à contribuição da convecção forçada oferecida pela rotação do cátodo, W_C , foi calculada pela Equação 19, sendo $C_{Cu,\infty}$ e $C_{Cu,s}$ as concentrações de Cu^{2+} , respectivamente, no banho eletrolítico e na superfície do cátodo – esta última igual a zero, pela condição de polarização. Ainda na Equação 19, d é o diâmetro de cátodo e k_c é o coeficiente convectivo de transferência de massa dado pela Equação 5.

$$W_C = 2 \cdot d^2 \cdot k_c (C_{Cu,\infty} - C_{Cu,s}) \quad (19)$$

4.2. ANÁLISE CINÉTICA DA REMOÇÃO DE COBRE DA ÁGUA DE ENXÁGUE

Na análise cinética da remoção de cobre da água de enxágue, os experimentos foram realizados com os parâmetros ótimos para remoção com eletrodeposição do cobre na sua forma metálica (70rpm, *fast galvanic pulse* com $t_{on} = 1$ ms e $t_{off} = 9$ ms). O consumo de cianeto de cobre foi monitorado com o tempo, analisando a sua concentração no banho eletrolítico, por UV-Vis, a cada 5 minutos. Para tais análises, amostras de 3 mL foram removidas do banho eletrolítico, a eletrodeposição (aplicação de corrente) interrompida, a análise efetuada e então as

amostras retornavam para o banho, antes da eletrodeposição reiniciar. As eletrodeposições foram conduzidas nas temperaturas de 10, 20, 30, 37, 40 e 50 °C.

A partir dos dados de concentração de cianeto de cobre com o tempo, foram traçadas as curvas de decaimento da concentração de cianeto de cobre, as quais foram analisadas pelo método da integral (FOGLER, 1999). Como resultado, foram possíveis a determinação da equação de velocidade e a avaliação dos mecanismos propostos para o processo avaliado.

É importante ressaltar que a contribuição da rotação na taxa de deposição apontou que o processo de redução do Cu^{2+} é muito influenciado pela transferência de massa. Ogwada e Sparks (1986) destacaram que quando a transferência de massa controla a velocidade da reação, as velocidades específicas representaram todo o processo e não puramente a reação química e que, por isso, não pode ser utilizada para calcular os parâmetros energia de ativação e fator pré-exponencial. Outros pesquisadores confirmaram e destacaram que para soluções diluídas, como é o caso da água de enxágue, o processo de remoção de metais é controlado pela transferência de massa, mas também reportaram o cálculo e a importância da determinação da velocidade específica aparente para um maior conhecimento do processo (SZPYRKOWICZ et al., 2000; EL-OKAZY et al., 2018).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS RECOBRIMENTOS METÁLICOS

Para a caracterização físico-química dos recobrimentos obtidos foram empregadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia dispersiva de Raios X (EDX), Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com a finalidade de se saber, respectivamente, as informações sobre a cristalinidade, morfologia, composição dos revestimentos, estados de oxidação do metais depositados e possíveis substâncias orgânicas depositadas junto aos metais.

4.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite o estudo de um sólido em nível atômico, possibilitando a caracterização física da estrutura cristalográfica dos recobrimentos metálicos sintetizados. Neste trabalho, esta análise foi utilizada para descrever a cristalinidade e estrutura cristalográfica dos revestimentos, auxiliando ainda numa possível correlação entre a cristalinidade e

resistência à corrosão no estudo das ligas NiCu e no entendimento sobre a composição dos depósitos obtidos.

Para execução das análises de DRX foi utilizado o Difratorômetro modelo X' PERT-MPD, da marca Philips Analytical X Ray, com o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra (área 4 cm²) composta do recobrimento metálico sobre o substrato. Utilizou-se radiação K α Cu ($\lambda = 1,5406$) com passo de 0,02°, tempo por passo de 0,4 s, voltagem de 40 kV, e intervalo de varredura de 35 a 90°. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP).

Por meio desta técnica e com o auxílio do *software* High Score Plus, determinou-se ainda o tamanho médio dos cristalitos (t_c) constituintes do material obtido. As determinações do tamanho médio dos cristalitos de NiCu foram realizadas utilizando o pico relativo à face (111) do cobre por ser este o de maior intensidade relativa. A Equação 20, utilizada nos cálculos para determinação do tamanho médio das partículas, é a equação de Scherrer (THURBER et al., 2016), onde se assume uma configuração esférica dos cristalitos; t_c é o tamanho médio dos cristalitos na direção do plano de difração; K é a constante de proporcionalidade igual a 0.91, considerando a configuração esférica; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; θ o ângulo de difração; e β a largura da meia altura do pico de difração.

$$t_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (20)$$

4.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no estudo da topografia superficial de materiais sólidos. Segundo Sibilia (1988), a resolução do microscópio eletrônico de varredura (MEV) é cerca de 3 nm (30 Å), o que possibilita verificar a morfologia das ligas depositadas, bem como a presença de trincas e/ou bolhas de gases no depósito. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) permitiu a determinação da composição atômica dos elementos constituintes do material depositado e foi obtida pelo detector acoplado ao MEV. É importante ressaltar que, na configuração utilizada, a determinação é semiquantitativa, apresentando baixa

precisão para elementos com número atômico inferior a 10, tais como o oxigênio e nitrogênio. Todavia, as conclusões obtidas a partir desses dados foram confirmadas com os resultados de XPS, comprovando as análises efetuadas.

Neste trabalho, as micrografias foram obtidas no MEV, com mapeamento e quantificação dos metais eletrodepositados, usando o espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X acoplado ao MEV. Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP), utilizando os equipamentos MEV modelo Leo 440i com detector de EDX 6070, ambos da marca LEO ElectronMicroscopy/Oxford, sendo as amostras analisadas diretamente, uma vez que são constituídas de material condutor. As amostras foram investigadas em no mínimo 3 áreas distintas, sendo os resultados de composição apresentados como uma média dos valores obtidos.

4.3.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X é uma técnica de análise superficial que possibilita a determinação do estado de oxidação dos elementos da superfície dos recobrimentos. Neste trabalho, ela foi utilizada para determinação do estado de oxidação do cobre, fornecendo informações fundamentais para proposição de mecanismos de reação.

Essa técnica foi realizada no Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física (IFGW) da UNICAMP em parceria com o professor Richard Landers. Os espectros de XPS foram obtidos num analisador esférico VSW HA-100 e radiação não monocromada $AlK\alpha$ radiation ($h\nu=1486.6$ eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com energias constantes do analisador de 44 eV. A pressão durante as medições foi sempre menor que 2×10^{-8} mbar. Para coleta de dados foi utilizada a curva de Gauss e os espectros de energia de ligação foram registrados nas regiões de C1s, O1s, N1s e Cu2p_{3/2}.

4.3.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi empregada para confirmação da presença de cianeto em determinados revestimentos. As amostras foram analisadas no equipamento modelo Nicolet 6700

(Madison/USA), marca Thermo Scientific, na condição de análise modo Refletância, utilizando o microscópio FT-IR IMAGING MICROSCOPE modelo Nicolet Continuum (Madison/USA) na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas pelo Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP).

4.4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO

Os métodos de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização linear e extrapolação das retas de Tafel foram utilizados neste trabalho para avaliação da resistência à corrosão dos recobrimentos metálicos obtidos. Os métodos foram realizados nesta sequência para um dado material sob análise, intercalando entre as técnicas o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), para verificação de possível alteração do revestimento devido aos ensaios. A sequência foi escolhida deixando a técnica mais destrutiva por último e todas as polarizações foram realizadas em torno do OCP.

Para execução dos ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato VersaStat3 da marca Princeton Applied Research e uma célula eletroquímica de corrosão de três eletrodos: um eletrodo de referência de Ag/AgCl, uma grade de platina como contraeletrodo e o substrato com o recobrimento obtido como eletrodo de trabalho.

Diferente do sistema de eletrodeposição, onde o substrato era o cátodo, no ensaio de corrosão, o substrato revestido é o anodo do sistema, o qual é fixado por meio de um anel de vedação delimitando a área de análise a 1cm^2 . É importante destacar também a presença da sonda de Luggin aproximando o eletrodo de referência do eletrodo de trabalho, diminuindo uma possível sobretensão ôhmica.

Os ensaios foram realizados em solução de NaCl 3,5 %, simulando o ambiente marinho que é um importante meio corrosivo para balizamento de materiais em desenvolvimento. O sistema utilizado é apresentado na Figura 7.

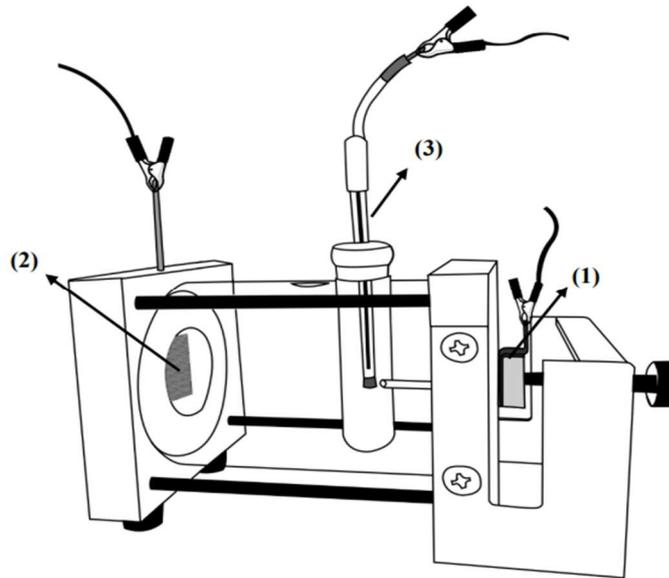


Figura 7 – Ilustração da célula de corrosão utilizada sendo: 1 = eletrodo de trabalho, 2 = contraeletrodo e 3 = eletrodo de referência (adaptado de Silva, 2017).

O método espectroscopia de impedância eletroquímica, diferentemente das polarizações, utiliza sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades dos eletrodos e possibilitam medir a resistência de polarização e capacitância da dupla camada na mesma medida. Para execução dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, o potencial aplicado foi o potencial medido de circuito aberto por uma hora com a amplitude de 10 mV, variando a frequência de 1.000.000 Hz a 0,01 Hz.

Os ensaios de polarização linear, também denominados de resistência de polarização linear (RPL) foram realizados conforme descrito na norma ASTM G59 – 97 (2009), com período de 30 minutos de monitoramento do potencial de circuito aberto e, na sequência, aplicação do último valor medido por um minuto seguido pela de varredura potenciodinâmica de -20 mV a 20 mV em torno do OCP, com velocidade de varredura de 0,166 mV/s, registrando a corrente medida.

Semelhante ao ensaio de polarização linear, os ensaios de extrapolação das retas de Tafel foram conduzidas através de varredura potenciodinâmica, precedida de monitoramento por 30 minutos do potencial de circuito aberto, diferenciando-se pela faixa de potencial aplicado, de -250 mV a 250 mV em torno do potencial de circuito, e velocidade de varredura de 1,0 mV/s.

A partir dos ensaios realizados foi obtida a resistência de polarização (R_p) das ligas metálicas estudadas, sendo o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) determinados pela extrapolação de Tafel. Com os diagramas de Nyquist resultantes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi possível ainda a análise do sistema elétrico equivalente, propiciando maiores informações sobre como o revestimento atua contra a corrosão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção de Resultados e Discussão será subdividida em três partes para melhor apresentação e discussão das pesquisas realizadas. Na primeira parte é abordada a caracterização do efluente industrial utilizado neste trabalho. Na segunda, apresenta-se a remoção de cobre desse efluente, incluindo a otimização dos parâmetros, a avaliação da cinética do processo otimizado e a caracterização dos depósitos obtidos. Por fim, a terceira parte traz o estudo dos parâmetros de eletrodeposição para obtenção do revestimento metálico NiCu 70:30 a partir de efluente industrial, assim como também a investigação da resistência à corrosão dos revestimentos obtidos.

PARTE 1: CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL UTILIZADO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Denominado de água de enxágue, esse efluente é constituído de uma solução aquosa originária das lavagens sequenciais das peças fabricadas pela indústria de bijuterias e, portanto, contém resíduos advindos de todos os banhos de eletrodeposição utilizados nessa indústria. O potencial hidrogeniônico medido do efluente foi 1,74 à temperatura ambiente. Esse efluente foi caracterizado quanto à sua composição química, principalmente a concentração de metais e do ânion cianeto, o qual foi utilizado como complexante para eletrodeposição do cobre.

5.1.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS

Baseando-se nos principais metais utilizados na indústria de bijuterias, a água de enxágue foi analisada por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado e os resultados confirmaram a presença de prata, níquel e cobre na água de lavagem nas concentrações de 0,21, 0,79 e 600 mg/L, respectivamente. A amostra também foi analisada por espectrometria de absorção atômica para determinação de possíveis traços de ouro; porém, a quantidade nas amostras foi inferior ao limite de detecção do equipamento.

Verifica-se, portanto, que o principal metal presente no efluente, e o único acima do limite permitido pela legislação CONAMA 430/11, é o cobre, o qual advém das etapas iniciais de preparo das peças de bijuterias. É importante destacar ainda

que não foram detectadas quantidades significativas de níquel, pois a empresa que forneceu a água de enxágue desse projeto não utiliza banhos de níquel no preparo das peças, devido ao seu elevado potencial alergênico. Desta forma, os estudos realizados neste trabalho objetivaram a remoção de cobre por ser este o metal presente no efluente em quantidades relevantes.

5.1.2. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO

A determinação da concentração de cianeto foi obtida pela titulação potenciométrica da amostra da água de enxágue diluída com uma solução de AgNO_3 0,295 mol/L. Durante a titulação potenciométrica, os valores do potencial e da condutividade foram registrados e são apresentados na Figura 8.

Considerando a formação de AgCN e efetuando-se os cálculos de acordo com o ponto de equivalência determinado pela primeira derivada da curva potenciométrica, obtiveram-se a concentração de 8,92 g/L para a primeira titulação e a de 7,76 g/L para a segunda titulação. Portanto, a concentração de cianeto na água de enxágue sob estudo é $8,34 \pm 0,66$ g/L.

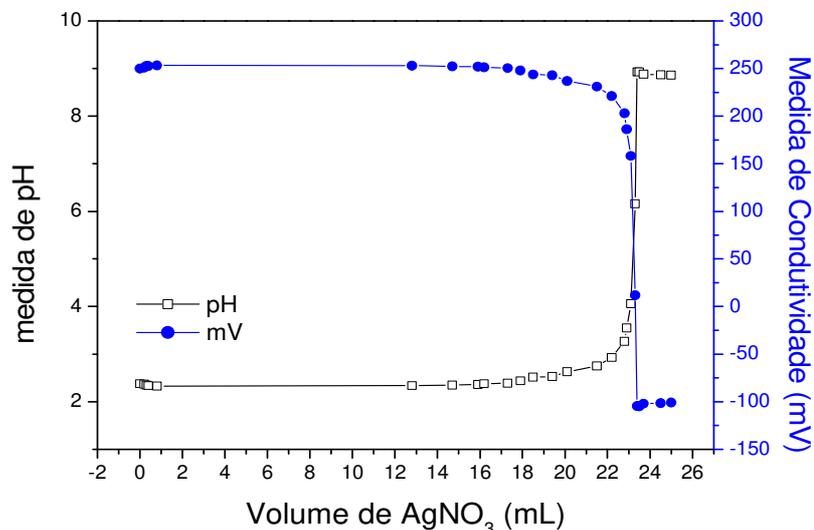


Figura 8 – Curva de titulação da água de enxágue

Analisando o resultado obtido e comparando com a composição inicial dos banhos descrita, verifica-se que a concentração de cianeto na água de lavagem é elevada, porém, cerca de 6 vezes inferior à concentração presente em cada banho no processo industrial real. Tal valor, apesar de pequeno para os processos da indústria de folheados, é suficiente para ser usado como complexante na eletrodeposição dos

metais presentes no efluente (SZPYRKOWICZ et al., 2005b). Por esse motivo, é provável que as medidas de concentração de cobre feitas no UV-VIS correspondam às concentrações do complexo de cianeto de cobre, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.

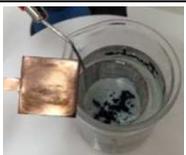
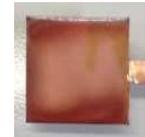
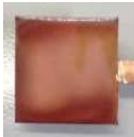
PARTE 2: REMOÇÃO DO COBRE POR ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA

5.2. RESULTADOS PRELIMINARES

Baseado na revisão bibliográfica que aponta os benefícios da técnica pulsada para eletrodeposição das ligas NiCu e diferentes condições experimentais para remoção eletroquímica do cobre de um banho eletrolítico, alguns experimentos preliminares foram conduzidos com a finalidade de determinar os parâmetros estudados assim como os valores reais para os níveis codificados do planejamento.

Nesses experimentos foi avaliada a influência do pulso, principalmente na composição do depósito e na eficiência faradaica do processo. A Tabela 4 apresenta uma síntese desse estudo preliminar com os experimentos que melhor ilustram as conclusões obtidas, apontando as condições experimentais utilizadas associadas aos principais resultados obtidos.

Tabela 4 – Síntese dos experimentos preliminares realizados

Condições experimentais	Característica do depósito obtido	
200 mA, corrente constante, substrato de cobre	esponjoso, não aderente indicando a formação de óxido	
200 mA, com pulsos longos, substrato cobre	esponjoso, não aderente indicando a formação de óxido	
300 mA, corrente constante, substrato cobre	esponjoso, não aderente indicando a formação de óxido	
300 mA, com pulsos curtos (1ms), substrato cobre	Aderente, constituído principalmente de cobre reduzido (MEV), $\epsilon = 19,04\%$	

Analisando os resultados, confirma-se a influência do pulso na remoção do cobre com eletrodeposição e na composição dos depósitos formados, sendo essas informações novas, não descritas antes na literatura.

5.3. ESTUDO DOS PARÂMETROS PARA REMOÇÃO DE COBRE

Foram obtidos como resposta do planejamento fatorial completo 2^4 a eficiência faradaica do processo e a porcentagem de remoção de cobre calculados de acordo com as equações 14 e 16. Como o ponto central deste planejamento foi o experimento que apresentou melhores resultados, considerando eficiência de eletrodeposição, remoção e composição, efetuou-se na sequência o planejamento experimental composto central 2^4 com os mesmos parâmetros avaliados.

Os resultados planejamento fatorial completo 2^4 para cada experimento, juntamente com os parâmetros utilizados e determinados pelos planejamentos experimentais são apresentados na Tabela 5. Essa tabela apresenta os resultados do planejamento fatorial completo 2^4 (experimentos 1 a 16, 25, 26 e 27) e do planejamento composto central 2^4 (experimentos 17 a 24, 28 e 29). Neste ponto é importante ressaltar que o planejamento composto central 2^4 difere do fatorial completo 2^4 em 8 experimentos, sendo esses os pontos axiais de nível +2 e -2. Além disso, os parâmetros do ponto central dos dois planejamentos foram os mesmos, ou seja, o que se procedeu foi a complementação do fatorial completo com dois experimentos adicionais no ponto central.

A avaliação dos dados foi realizada por meio por meio do *software* Statistica® 8.0, considerando erro puro, limite de confiança de 95% e utilizando o método de *backward elimination*. Assim, neste trabalho, os modelos estatísticos empíricos para a eficiência de deposição e a porcentagem de remoção que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram obtidos com eliminação dos termos de baixa significância ($p > 0,05$), sendo ANOVA utilizado para analisar a significância e ajuste dos modelos.

Tabela 5 – Resultados de eficiência de deposição e remoção obtidos no planejamento composto central 2⁴.

Exp.	T (°C)	t_{on} total (s)	I (A)	ω (rpm)	m_{cu} (g)	ε (%)	Remoção (%)
1	30	90,0	0,100	35	0,0020	67,49	12,79
2	44	90,0	0,100	35	-0,0020		Corrosão
3	30	270	0,100	35	0,0057	64,11	21,37
4	44	270	0,100	35	0,0051	57,37	16,50
5	30	90,0	0,280	35	0,0043	51,82	20,30
6	44	90,0	0,280	35	0,0049	59,05	17,83
7	30	270	0,280	35	0,0011	4,419	24,30
8	44	270	0,280	35	0,0028	11,25	24,47
9	30	90,0	0,100	105	0,0019	64,13	6,13
10	44	90,0	0,100	105	-0,0020		Corrosão
11	30	270	0,100	105	0,0060	67,49	21,19
12	44	270	0,100	105	0,0053	59,62	15,96
13	30	90,0	0,280	105	0,0079	95,21	27,49
14	44	90,0	0,280	105	0,0059	71,10	19,25
15	30	270	0,280	105	0,0053	21,29	47,79
16	44	270	0,280	105	0,0126	50,62	48,41
17	23	180	0,190	70	0,0045	39,96	32,09
18	51	180	0,190	70	0,0069	61,27	20,30
19	37	18	0,190	70	-0,0027		Corrosão
20	37	360	0,190	70	0,0039	17,32	44,32
21	37	180	0,010	70	-0,0013		Corrosão
22	37	180	0,370	70	0,0013	5,928	43,00
23	37	180	0,190	0	0,0027	23,98	10,64
24	37	180	0,190	140	0,0102	90,58	34,31
25 (*C)	37	180	0,190	70	0,0095	84,36	33,25
26 (*C)	37	180	0,190	70	0,0093	82,58	37,33
27 (*C)	37	180	0,190	70	0,0102	90,58	37,17
28 (*C)	37	180	0,190	70	0,0092	81,67	28,90
29 (*C)	37	180	0,190	70	0,0096	85,25	33,58

*C representa o ponto central.

5.3.1. ANÁLISE DO RENDIMENTO FARADAICO

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 5 verifica-se que o experimento 13 apresenta a maior eficiência de deposição, 95,21 %, onde os parâmetros utilizados envolveram baixo tempo de aplicação de corrente e elevada corrente. Este resultado aponta ainda que, utilizando a metodologia de superfície de resposta, o ponto central do planejamento composto central poderia ter sido deslocado para essa região. Todavia, avaliando a caracterização dos depósitos por MEV-EDS, observou-se que os depósitos obtidos no ponto central eram constituídos de cobre metálico puro, além do processo apresentar uma porcentagem de remoção superior. Por isso, apesar do ponto central apresentar uma eficiência média 10 % inferior ao experimento 13, ele foi mantido para o planejamento composto central.

Analisando as eficiências de deposição apresentadas, observa-se que o cálculo produziu valores negativos para os experimentos 9, 10, 19 e 21, os quais envolveram as maiores temperaturas (37 e 44 °C), baixo tempo de corrente elétrica aplicada ($t_{on} = 18, 90$ e 180 s) e baixa corrente (10, 100 e 190 mA). Nesses experimentos observou-se ainda a degradação do substrato com a redução da massa do mesmo. Avaliando os parâmetros utilizados nesses experimentos e considerando o baixo potencial hidrogeniônico (1,74) do efluente, indica-se que ocorreu a corrosão do substrato em detrimento da deposição. Aponta-se também que a alta temperatura acelera a corrosão e a baixa corrente e t_{on} foram insuficientes para promover a deposição do cobre. Este fenômeno foi confirmado por MEV e pelo resultado de remoção.

O tratamento estatístico das respostas obtidas foi realizado no *software* Statistica 8.0 considerando erro puro, devido à triplicata no ponto central, e limite de confiança de 95 %. Após a aplicação do *backward elimination*, verificou-se que as variáveis temperatura, método e corrente e a sinergia entre esses fatores influenciam de forma significativa na eficiência de deposição.

O gráfico de Pareto, Figura 9, apresenta esses fatores, assim como a combinação deles, que influenciam com 95 % de confiança na eficiência de deposição, sendo os números 1, 2 e 3 representantes, respectivamente, da temperatura, do método e da corrente elétrica. Observa-se ainda que os termos quadráticos (Q) e linear (L) referentes aos fatores corrente e método influenciam de forma significativa na eficiência de deposição, confirmando um modelo matemático de ajuste de segunda ordem. O parâmetro temperatura não tem influência direta, porém,

interage tanto com o método como com a corrente, destacando a importância da sinergia entre a temperatura e a corrente e entre a temperatura e o método no resultado da eficiência de deposição. A sinergia entre os principais fatores, corrente e o método, também é estatisticamente significativa.

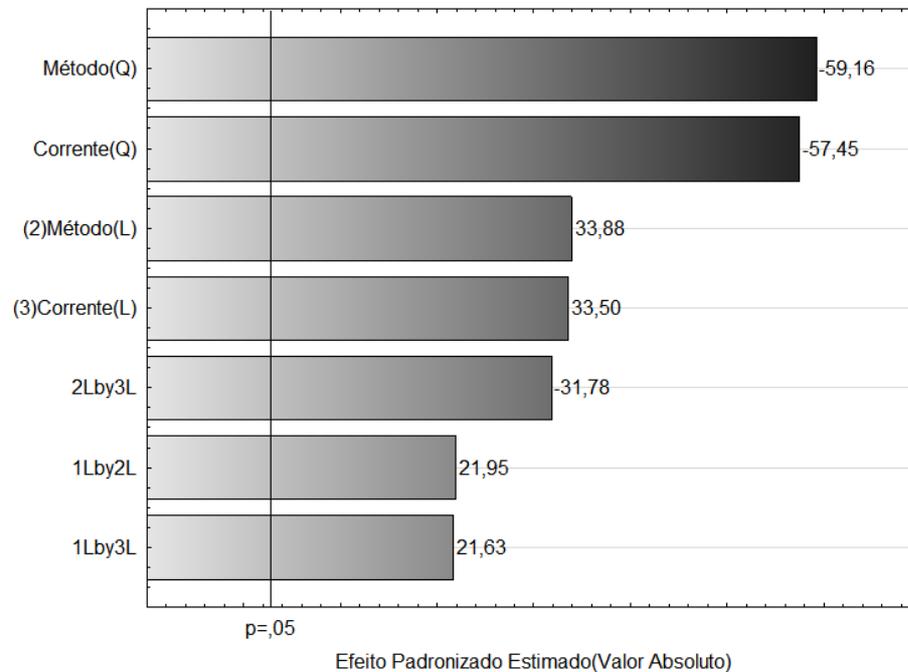


Figura 9 – Gráfico de Pareto considerando a resposta eficiência de deposição

CHERKAOUI et al. (1988) e GHOSH et al. (2000) ressaltam a natureza complexa entre os parâmetros da técnica de eletrodeposição pulsada e os vários fenômenos que ocorrem durante a eletrodeposição, refletindo inclusive em modificações na composição dos depósitos. Comparando os resultados obtidos no presente trabalho com os relatados pela literatura para ligas de NiCu, a maior eficiência de eletrodeposição foi obtida em condições semelhantes às dos autores supracitados, empregando um elevado nível de corrente (0,28A) associado ao baixo tempo de aplicação de corrente ($t_{on} = 0,5$ ms).

Esses autores destacam ainda que a eletrodeposição do cobre é controlada pela transferência de massa, o que também é confirmado neste trabalho: avaliando os parâmetros utilizados no experimento de máxima eficiência (Exp.13), o aumento da corrente favorece o processo difusional; o t_{on} baixo auxilia garantindo que o tempo de aplicação da corrente não é suficiente para reduzir a concentração do íon metálico na superfície a zero e, completando, neste ponto é usada máxima rotação, o que também contribui para a hidrodinâmica do sistema.

A partir da análise dos resultados da influência dos fatores estudados na resposta eficiência de eletrodeposição com *backward elimination* e ANOVA, obteve-se o modelo matemático quadrático, apresentado na Equação 21, sendo este significativo, segundo os testes F realizados a partir dos resultados da análise de variância. Os resultados são apresentados na tabela ANOVA (Tabela 6).

$$\varepsilon (\%) = 91,88 + 24,02 \cdot m - 39,11 \cdot m^2 + 23,75 \cdot c - 37,98 \cdot c^2 + 19,06 \cdot T \cdot m + 18,78 \cdot T \cdot m - 27,60 \cdot m \cdot c \quad (21)$$

Nesta, ε é a eficiência de deposição e m, c e T são, respectivamente, os valores codificados dos níveis dos parâmetros método, corrente e temperatura.

Tabela 6 – Tabela ANOVA dos resultados de eficiência de deposição do planejamento composto central 2⁴ considerando a resposta eficiência de deposição

	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática
Regressão	123183,6	7	17597,66
Resíduo	66830,1	21	3182,386
Falta de ajuste	66781,8	17	3928,341
Erro puro	48,3	4	12,075
Total	190013,7	28	

A ANOVA descreve como os dados experimentais se afastam da sua média e divide a variância total de uma resposta: uma parte devido ao modelo de regressão (**Regressão**) e outra devido aos resíduos deixados pelo modelo (**Resíduo**). Quando repetições experimentais são aplicadas, tem-se ainda a subdivisão do **Resíduo** em **Falta de ajuste**, relativa ao modelo e **Erro puro** devido ao erro experimental. Assim, na Tabela 6, os valores de soma quadrática representam esses desvios, sendo as médias quadráticas obtidas pela divisão da soma quadrática pelo grau de liberdade.

A razão entre as médias quadráticas da Regressão e Resíduo é utilizada no primeiro teste F e avaliada comparando com o valor tabelado na distribuição de Fisher, considerando os graus de liberdade para obter o valor tabelado. Por exemplo, na Tabela 6 o F tabelado é $F_{7,21} = 2,49$ e valor calculado é 5,53. Quando o valor calculado é superior ao tabelado, tem-se que o modelo avaliado é significativo pois os resíduos deixados pelo modelo são pequenos.

A segunda análise do teste F ou teste da falta de ajuste, analisa os desvios do modelo devido aos resíduos. A razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste e erro puro é comparada com o valor tabelado. O modelo é dito preditivo quando o

valor de F calculado é inferior ao F tabelado, indicando que o erro experimental é inferior à falta de ajuste do modelo empírico estatístico obtido. É importante destacar que para aplicação desses testes inicialmente é verificado se a distribuição dos resíduos é aleatória e normal, o que foi confirmado com a análise do gráfico valores preditos *versus* observados para todas as análises apresentadas neste trabalho.

O resultado foi avaliado pelos testes F indicando que o modelo estatístico empírico obtido é significativo, porém, não preditivo, ou seja, o modelo representa os dados experimentais, mas não pode ser utilizado na predição da resposta de novos experimentos, dentro da faixa estudada. A falta de predição do modelo é justificada principalmente pela ampla faixa escolhida para os níveis dos fatores do planejamento experimental estudado. Todavia, o resultado nos permitiu afirmar que fatores influenciaram significativamente no rendimento faradaico e determinar os parâmetros ótimos do processo, considerando a eficiência de deposição como resposta.

A análise de otimização dos fatores estudados foi realizada utilizando o método de superfície de respostas (CHIANG et al., 2007), obtidas por meio do *software* Statistica® 8.0. A Figura 10 apresenta a superfície de resposta obtida com os parâmetros temperatura e rotação fixados no ponto central (temperatura de 37 °C e rotação de 70 rpm), apontando a elevada eficiência, representadas na coloração vinho, quando os parâmetros corrente e método estão próximos do nível codificado como zero, onde a corrente aplicada é 190 mA e t_{on} igual a 1 ms.

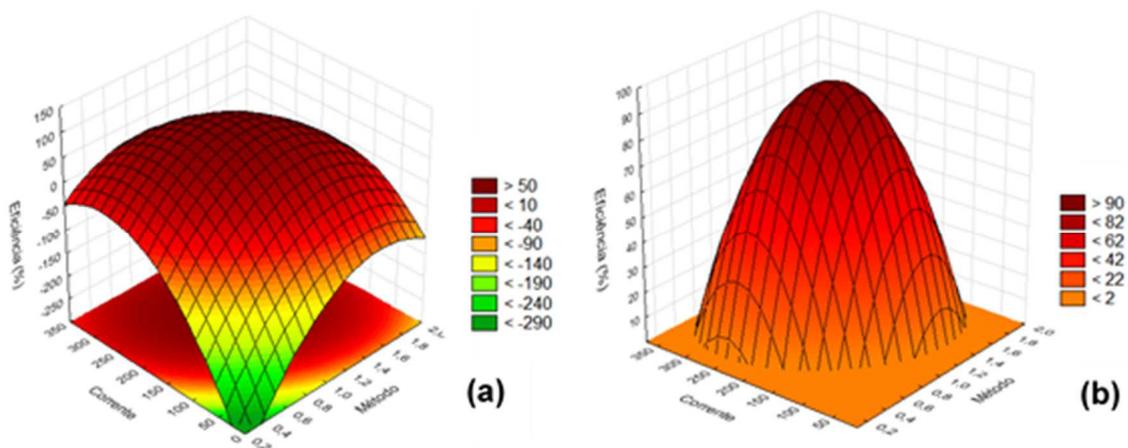


Figura 10 – Superfície de resposta ilustrando a influência das variáveis método e corrente sobre a eficiência, sendo a Figura 10b uma aproximação da Figura 10a

5.3.2. AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COBRE

No processo de remoção de metais por eletrodeposição, tão ou mais importante que o rendimento faradaico é o resultado de porcentagem de remoção dos metais do efluente. Conforme discutido anteriormente, o rendimento faradaico está diretamente relacionado com a carga útil utilizada no processo e com a massa de depósito. Pelo balanço de massa, uma análise prévia indicaria que quanto maior a massa depositada, maior a remoção; porém, outros fatores interferem na resposta remoção, como a formação de depósitos não aderentes. Isso será discutido na sequência deste tópico.

Os resultados de remoção do planejamento fatorial completo 2^4 e do planejamento composto central 2^4 são apresentados na Tabela 5. Os experimentos 15, 16, 20 e 22 apresentam remoção de 15 % superior ao ponto central, justificando, portanto, por meio da metodologia de superfície de resposta, possível modificação do ponto central no planejamento composto central. Porém, comparando com a eficiência de deposição, esses pontos indicaram uma redução de 35 %. Além disso, nos experimentos 15 e 22 os depósitos foram pouco aderentes. Por isso, apesar do ponto central apresentar remoção média 10% inferior aos máximos encontrados no planejamento fatorial, ele foi mantido para a otimização com o planejamento composto central. Uma ilustração dessa comparação é retratada na Figura 11.

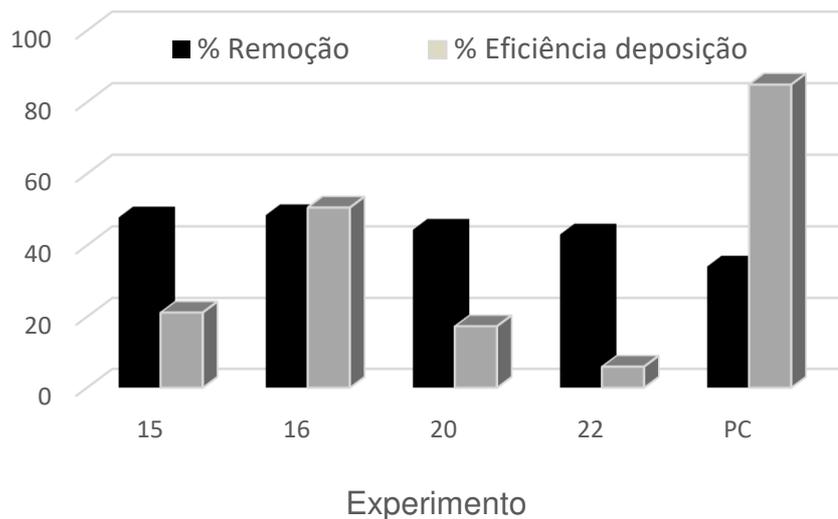


Figura 11 – Comparação entre a porcentagem de remoção e eficiência de deposição

Os resultados demonstrados na Tabela 5 apontam ainda que os experimentos 2, 10, 19 e 21 apresentaram valores de remoção calculados negativos,

ou seja, aumento da concentração de cobre no banho eletrolítico após o experimento de eletrodeposição. Comparando com os dados de eficiência faradaica, são os mesmos experimentos que apresentaram resposta negativa. Assim, lembrando que o substrato é constituído de cobre e retomando a hipótese de que nesses experimentos houve corrosão em detrimento à eletrodeposição, observa-se no resultado de remoção a confirmação desta hipótese, uma vez que a corrosão provocou o ataque do substrato liberando para o banho eletrolítico frações de cobre.

O tratamento estatístico das respostas de remoção foi realizado no *software* Statistica 8.0 considerando erro puro, devido à triplicata no ponto central, e limite de confiança de 95%. Após efetuar o método de *backward elimination*, observa-se que todos os parâmetros estudados apresentam influência significativa na resposta remoção, conforme apresentado pelo gráfico de Pareto na Figura 12. Nessa figura os parâmetros 1, 2, 3, 4 são, respectivamente: temperatura, método, corrente e rotação.

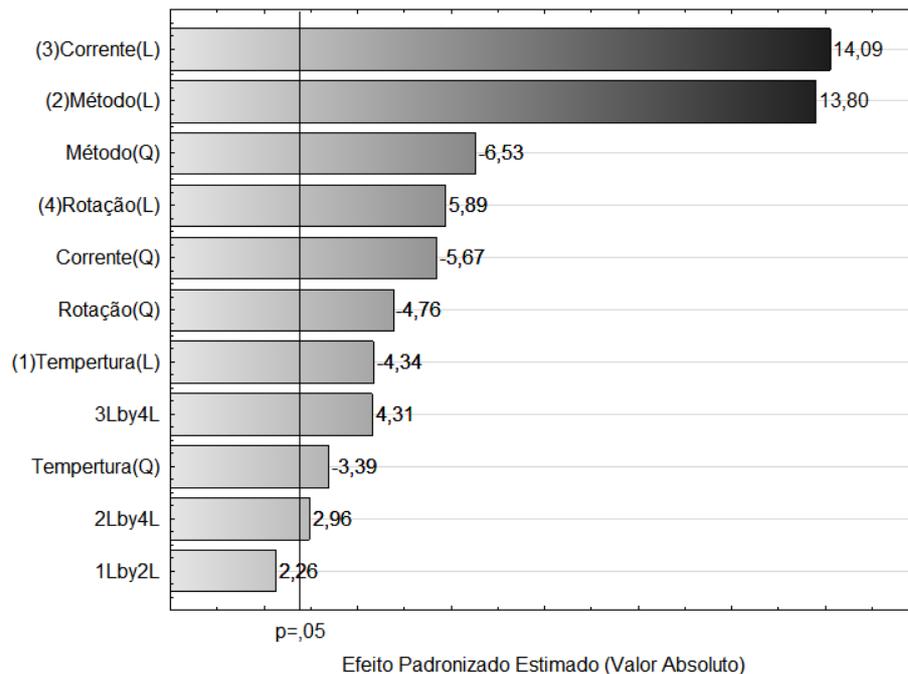


Figura 12 – Gráfico de Pareto para a porcentagem de remoção de cobre

O resultado ilustrado no gráfico de Pareto apresenta ainda que todos os parâmetros influenciam na resposta com termos quadráticos (Q) e linear (L), conforme apresentado no modelo estatístico empírico de segunda ordem apresentado na Equação 22. Além disso, o parâmetro rotação interage positivamente tanto com a corrente como com o método, ou seja, o aumento da rotação em conjunto com o aumento da corrente ou do t_{on} total resulta em aumento da remoção. O parâmetro

temperatura também interage de forma positiva com o método – seu efeito é menor, porém, determinado importante pelo método de *backward elimination*.

$$R (\%) = 34,05 - 3,06 \cdot T - 2,30 \cdot T^2 + 9,74 \cdot m - 4,43 \cdot m^2 + 9,95 \cdot c - 3,85 \cdot c^2 + 4,16 \cdot r - 3,23 \cdot r^2 + 1,96 \cdot T \cdot m + 2,56 \cdot m \cdot r + 3,73 \cdot c \cdot r \quad (22)$$

Nesta, T , m , c e r são, respectivamente, os valores codificados dos níveis dos parâmetros temperatura, método, corrente e rotação.

Tabela 7 – Tabela ANOVA dos resultados de eficiência de remoção do planejamento composto central 2^4 considerando a resposta porcentagem de remoção

	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática
Regressão	6553,836	11	595,8033
Resíduo	473,477	17	27,85159
Falta de ajuste	425,62	13	32,74
Erro Puro	47,857	4	11,96425
Total	7027,313	28	

Esse modelo obtido foi analisado segundo a ANOVA (Tabela 7) e os testes F, sendo significativo e preditivo, o que indica que se ajusta adequadamente aos dados experimentais e possui baixa falta de ajuste, podendo ser utilizado para predição de novos resultados, na faixa estudada. Comparando com o modelo de eficiência faradaica, que não foi preditivo, observa-se que a determinação da concentração de cobre no banho eletrolítico é mais precisa que a determinação da massa de depósito no substrato, principalmente porque se obtiveram alguns depósitos não aderentes. Desta forma, os depósitos no ponto central se mostraram mais aderentes, portanto, facilitando a determinação da resposta de eficiência. O erro experimental no ponto central então não representa significativamente o erro de todos os experimentos, ocasionando a elevação da falta de ajuste.

Utilizando o método de superfície de resposta, a otimização foi realizada modificando as variáveis fixadas na análise. A avaliação apontou que o ponto central fornece elevada remoção e aumentando a corrente e o t_{on} total para o nível 1 (280 mA e $t_{on} = 1,5$ ms) maiores valores de remoção são alcançados. Entretanto, é importante ressaltar que esses processos ocorrem com diminuição da eficiência de deposição. A Figura 13 apresenta a superfície de resposta obtida com os parâmetros temperatura

e rotação fixados no ponto central e observa-se que as remoções mais elevadas (representadas nas colorações vermelho escuro/vinho) são obtidas quando os parâmetros corrente e método estão próximos do nível +1.

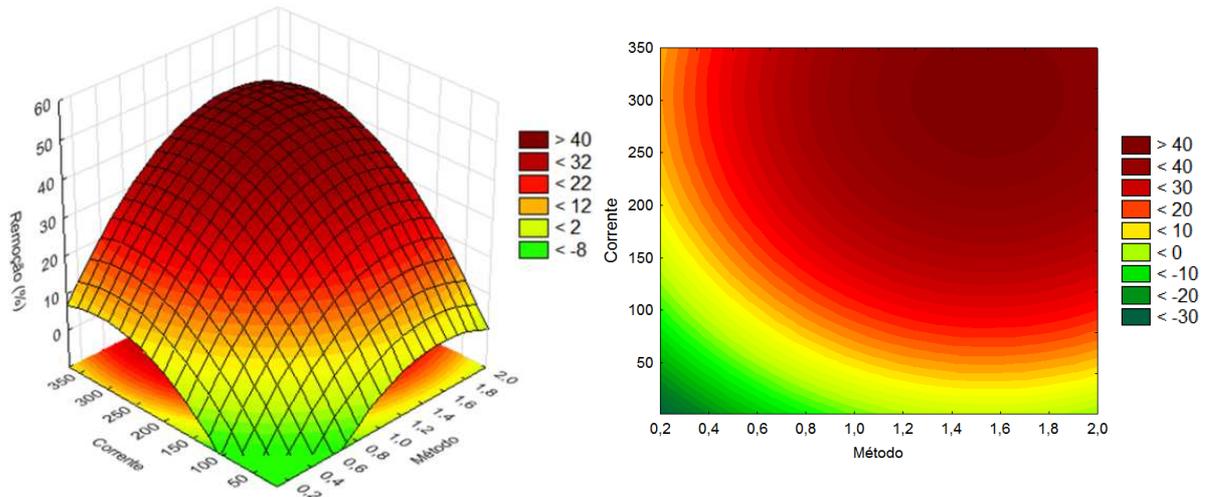


Figura 13 – Superfície de resposta ilustrando a influência das variáveis método e corrente elétrica na porcentagem de remoção de cobre

Conforme apresentado na superfície de resposta (Figura 13) e na Tabela 5, a remoção máxima de cobre foi de 48,4 %, atingindo patamares semelhantes ao reportado na literatura (FU; WANG, 2011), destacando-se, entretanto, por utilizar efluente industrial de cobre. Nesse experimento foram usados todos os parâmetros no nível +1 (t_{on} = 1,5 ms, 280 mA, 105 rpm e 44 °C), confirmando, portanto, a influência desses parâmetros na hidrodinâmica do processo e que a eletrodeposição do cobre é controlada pelo transporte de massa. Todavia, utilizando as condições ótimas (t_{on} = 1ms, 190 mA, 70 rpm e 37 °C) e o tempo de processo de 115 minutos, foi possível obter remoções superiores, atingindo 82,49 % de remoção de cobre, conforme apresentado no item 5.7.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS OBTIDOS NA OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE COBRE POR ELETRODEPOSIÇÃO

Modificando os parâmetros estudados (temperatura, método, corrente e rotação), além de produzir uma variedade de respostas de eficiência faradaica e porcentagem de remoção do efluente, foi possível obter materiais contendo cobre com diferentes composições e morfologias, resultando em recobrimentos com aparências e aderências variadas.

Para ilustrar a aparência dos tipos de recobrimentos obtidos, são apresentados na Figura 14 representantes dos diferentes depósitos: Exp.25, o cobre metálico com elevada pureza; Exp.23, o óxido de cobre; Exp.10, representando corrosão, onde ocorre a degradação do substrato no lugar da eletrodeposição de cobre devido às condições corrosivas (baixo pH e elevada temperatura) do eletrólito e baixa corrente e tempo de aplicação de corrente. Na sequência, serão apresentados os tópicos com maior detalhamento e discussão da caracterização dos recobrimentos.



Figura 14 – Imagem dos diferentes tipos de recobrimentos de cobre

5.4.1. MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO

As micrografias e composições foram obtidas para os experimentos 8, 9, 10, 13, 15, 16, 23 e 25, a fim de caracterizar os diferentes tipos de depósitos obtidos, sendo os resultados de composição apresentados na Tabela 8 e as micrografias na Figura 16.

Tabela 8 – Resultados de eficiência de deposição, porcentagens de remoção e composição química de recobrimentos contendo cobre

Exp.	T (°C)	t _{on} total (s)	i (A)	ω (rpm)	ε (%)	Rem. (%)	Composição (%)
9	30	90,0	0,100	105	64,13	6,13	1O / 95 Cu / 4N
13	30	90,0	0,280	105	95,21	27,49	97Cu / 3N
15	30	270	0,280	105	21,29	47,79	2O / 98Cu
10	44	90,0	0,100	105	-67,49	-3,61	1O / 99Cu
8	44	270	0,280	35	11,25	24,47	5O / 95Cu
16	44	270	0,280	105	50,62	48,41	1O / 99Cu
23	37	180	0,190	0	23,98	10,64	6O / 94Cu
25 (*C)	37	180	0,190	70	84,36	33,25	100Cu

*C = representa o ponto central do planejamento experimental.

A análise dos resultados de composição (Tabela 8) mostra a pureza do ponto ótimo (representado pelo experimento 25C), que apresentou 100 % de cobre, segundo resultados de MEV/EDX. Esses resultados apontam ainda uma correlação

entre a aparência e a composição dos recobrimentos, indicando – devido à detecção qualitativa do oxigênio na técnica de energia dispersiva de raios X e à observação dos depósitos 8, 15 e 23 que apresentaram porcentagem de oxigênio superior a 1 % e coloração muito escura (Figura 14) – que essa coloração está associada à formação de óxido. Avaliando os parâmetros utilizados nos experimentos, destacam-se a influência e a sinergia entre todos os fatores na formação do óxido de cobre em detrimento do cobre reduzido, sendo a corrente elevada, baixa rotação e alta temperatura os principais parâmetros que contribuem para formação de óxido. Comparando com os experimentos preliminares (Tabela 4), outro parâmetro que favorece a formação dos óxidos é a aplicação de corrente constante ou elevados tempos de aplicação de corrente.

Os resultados de XPS dos revestimentos obtidos nos experimentos 23, 13 e 25C, são apresentados na Figura 15. Analisando os resultados do experimento 23 observou-se ausência de *uptake* de N-1s e detecção de oxigênio, conforme apontado pelo MEV/EDX. Comparando o espectro obtido relativo à energia do orbital 2p do cobre (Cu2p), com resultados de padrões de Cu, CuO e Cu₂O (espectros de referência), verificou-se um espectro característico de Cu e CuO, com picos característicos do Cu2p_{3/2} em 932,7 eV, do Cu2p_{1/2} em 952,5 eV e a ausência das bandas satélites típicas do óxido de cobre II (DANTE et al., 2015; BIESINGER, 2017; TOUZÉ; COUGNON, 2018). Desta forma, juntamente com a confirmação visual da coloração e do resultado de MEV/EDX comprovou-se a formação do Cu₂O.

Os resultados de XPS confirmaram ainda, a presença de Nitrogênio nos revestimentos obtidos com baixo tempo de aplicação de corrente e baixa temperatura (Exp. 13) e indicaram nitrogênio na superfície do revestimento obtido no ponto central (Exp. 25C). Pela observação das bandas relativas a N-1s e C-1s evidenciou-se a presença de cianeto de cobre nesses revestimentos. A ausência da detecção do nitrogênio na análise de EDX do depósito obtido no experimento 25C indicou que o CuCN presente compõe as camadas superficiais do revestimento, uma vez que a análise de XPS é superficial, enquanto o EDX possibilitou a análise de camadas mais profundas do revestimento.

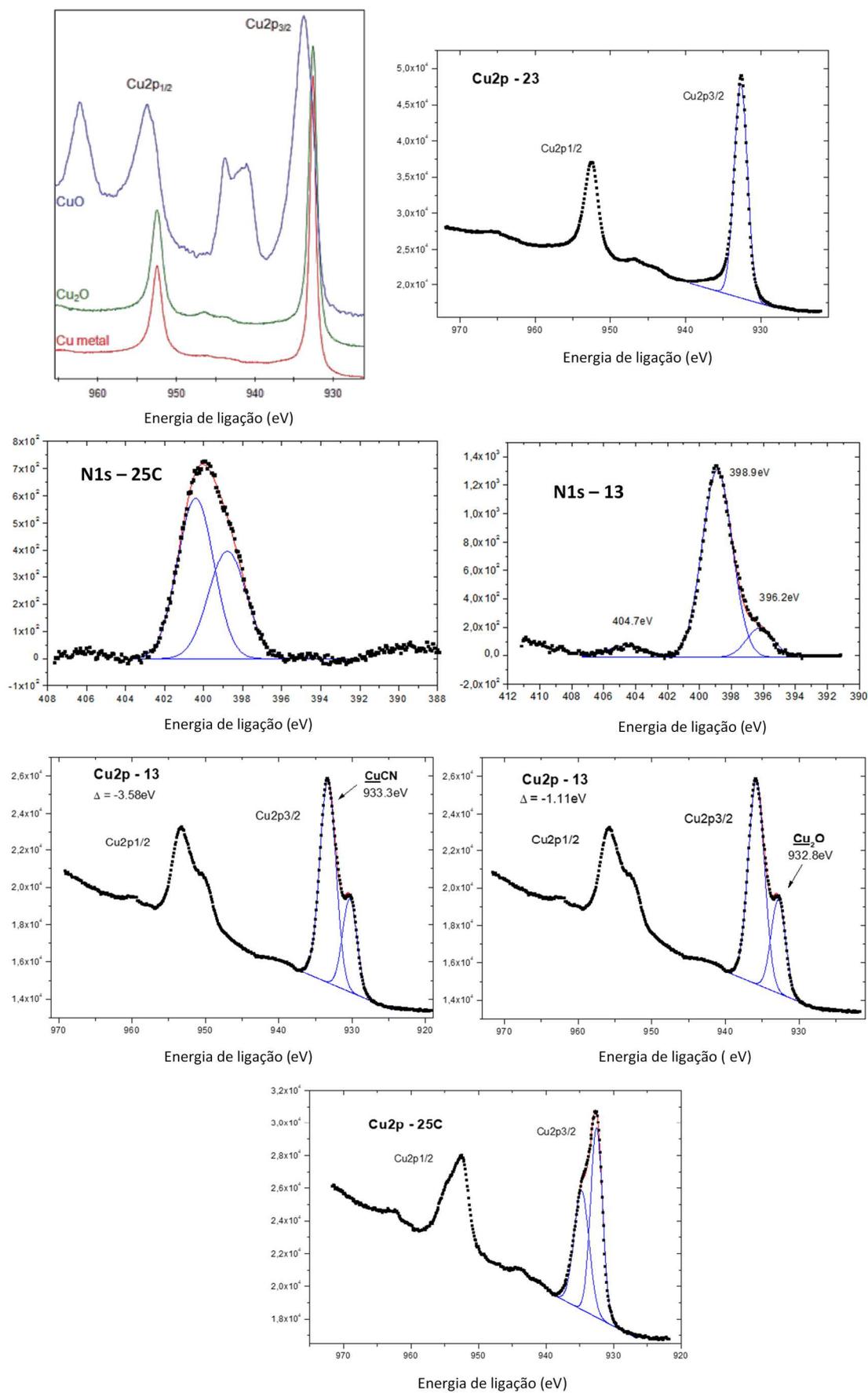


Figura 15 – Espectros de XPS obtidos para as amostras 23, 13 e 25C

Analisando os espectros das amostras 13 e 25C na energia de Cu-2p_{3/2}, verificou-se a deconvolução em 2 picos e o aumento do pico de maior energia no Exp. 13. Para a amostra 13 indicou-se a existência de regiões com tipos de carregamentos diferentes, conforme ilustrado na Figura 15, sendo esse efeito também observado no espectro de outros elementos da amostra. Por isso, e baseado nas demais informações de morfologia e composição, para as regiões ricas em CuCN foi aplicada a correção do deslocamento de 3,58eV, devido ao carregamento, resultando em um pico em 933,2 eV relacionado ao Cu do CuCN. Para as demais regiões com menores deslocamentos, foi utilizado 1,11 eV para a correção, fornecendo um pico de 932,2 eV compatível com Cu e Cu₂O (BIESINGER, 2017).

Diferentes teorias são descritas para eletrodeposição de cobre de banho eletrolítico contendo cianeto (DUDEK e FEDKIW, 1999). Segundo Brenner (BRENNER, 1963), em soluções com alta concentração de cianeto, a formação do ânion tricianocuprato (I) é favorecida por ser este o complexo mais estável. Desta forma, um possível mecanismo é descrito pela Equação 23, seguido de redução do íon de cobre (II) formado.



KYLE e HEFTER (2015) indicaram que em soluções ácidas, com potencial hidrogeniônico semelhante ao utilizado neste trabalho; o complexo de cobre formado foi o $[Cu(CN)_2]^{-}$. Porém, de acordo com Lu et al., (2002b), a temperatura e a razão entre os ânions cianetos e os cátions de cobre alteraram a estabilidade dos diferentes complexos $Cu(CN)_x$, como os complexos $[Cu(CN)_2]^{-}$ e $[Cu(CN)_3]^{-2}$, dificultando a estabilidade das espécies presentes em cada processo. Dudek e Fedkiw (1999) propuseram um mecanismo baseado na formação do complexo ânion tricianocuprato (I); entretanto, o mecanismo proposto envolveu a adsorção do cianeto de cobre com consequente redução do cobre e liberação do cianeto em solução, conforme descritos nas equações 24 e 25.

As equações 24 e 25 contemplaram a redução que ocorre no cátodo, sem demonstrar as reações de oxidação presentes no sistema. Baseado nos diferentes tipos de depósitos formados (óxido de cobre I, cobre metálico e cianeto de cobre) e nessas equações propostas por Dudek e Fedkiw (1999), verificou-se que as variações

dos parâmetros de eletrodeposição foram fundamentais para que fosse obtida a redução do cobre em cobre metálico. Assim, quando os parâmetros não favoreceram a redução do cobre em cobre metálico foram verificadas quantidades significativas de CuCN no revestimento (Experimentos 9 e 13) (equações 24 e 25).



Paralelamente às reações supracitadas, envolvendo tanto a oxidação do complexo de cianeto, como a adsorção de cianeto de cobre, este trabalho propõe ainda que quando houve a formação de óxido de cobre I, uma reação no substrato foi obtida com a presença de oxigênio dissolvido nos banhos eletrolíticos utilizados, conforme a Equação 26. Esses óxidos formados no substrato são pouco aderentes, sendo removidos com facilidade, mas podendo ser utilizados em outras aplicações, como reportaram Yang et al. (2016).



Em relação às micrografias obtidas com a técnica MEV/EDX e apresentadas na Figura 16, observam-se a homogeneidade nos revestimentos, a ausência de trincas e a presença de alguns vales nos depósitos menos espessos. Esses vales foram formados pela diferença de profundidade no substrato que provavelmente foi ocasionada devido ao processo de lixamento na vertical, e podem ser observados na Figura 16, micrografia 8, 15 e 25C.

Os resultados de MEV-EDX adicionam ainda informações sobre o processo de deterioração do substrato de cobre observado nos experimentos 2, 10, 19 e 21. A corrosão pode ser inferida devido ao resultado, em conjunto, de valores de eficiência de deposição e remoção negativos, apontando, assim, a perda de massa do substrato com conseqüente aumento da concentração de cobre no banho eletrolítico advindo do substrato corroído. Analisando-se os parâmetros utilizados, esses experimentos envolveram as maiores temperaturas (37 e 44 °C), baixo tempo de corrente elétrica aplicada ($t_{on} = 90, 18$ e 180 s) e baixa corrente (10, 100 e 190 mA). Considerando ainda o baixo potencial hidrogeniônico (1,74) do efluente, indica-se que ocorreu, nessas condições, a corrosão do substrato em detrimento da deposição.

Analisando a imagem do experimento 10 (realizado na temperatura 44 °C, tempo de corrente aplicada 90 s e corrente aplicada igual a 280 mA), apresentada na Figura 16, verifica-se que a micrografia 10 não apresenta depósito sobre o substrato, como observado nas outras imagens, mas sim uma imagem característica de corrosão metálica conforme apresentado na literatura (FAZAL et al., 2018).

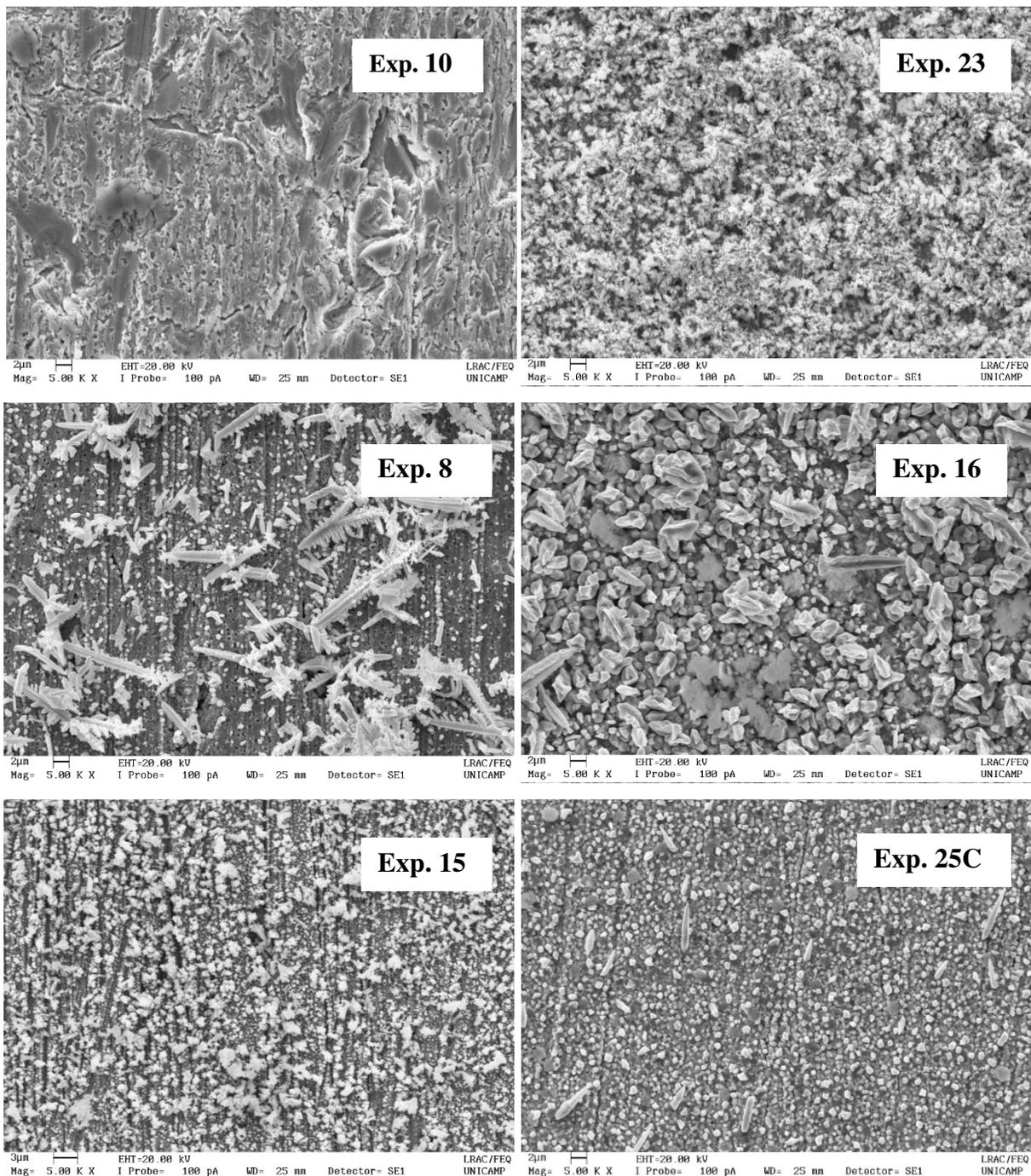


Figura 16 – Micrografias de MEV dos revestimentos metálicos relativas aos experimentos 10, 23, 8, 16, 15 e 25C

Em relação às formações cristalinas, a literatura descreve que o crescimento dos cristais ocorre pela incorporação de átomos metálicos individuais na estrutura cristalina e explicam que o novo átomo incorporado terá estabilidade energética se ele encontrar na estrutura cristalina uma posição onde poderá interagir com vários outros átomos já inseridos na estrutura (PLETCHER; WALSH, 1990).

Os mesmos autores explicam que a densidade de corrente é um fator chave durante o estágio de espessamento da camada metálica. Quando a corrente é muito alta, os processos de transferência de elétrons no eletrodo passam a ser uma etapa muito rápida em comparação à difusão dos íons em solução, fazendo com que o transporte de massa seja um problema crescente. Formações dendríticas são exemplos desses problemas, quando a deposição de átomos nas pontas das estruturas apresenta melhor taxa de transporte de massa, além do que as pontas ainda apresentam menor queda ôhmica, pois são mais próximas do ânodo. Estas formações podem apresentar textura de pó e baixa aderência.

Neste contexto, nas micrografias dos experimentos 8 e 16, com elevada temperatura (44 °C), elevada corrente (270 mA) e tempo de pulso ($t_{on} = 1,5$ ms), pode ser verificada a formação de dendritos. Formação semelhante ao obtido por processos combinados de eletrodialise e eletrólise (PENG et al., 2011). Essas formações dendríticas foram preferidas, visto que a deposição de átomos nas extremidades das estruturas facilita a transferência de massa e ocorrem devido à rápida transferência dos elétrons no eletrodo, comparado à difusão dos íons de cobre no eletrólito. Desta forma, no presente trabalho se sugeriu que, com o aumento da corrente e do tempo de aplicação da corrente, diminui a concentração dos íons de cobre no banho eletrolítico. Essas formações são favorecidas nessas condições. Destaca-se ainda a importância da temperatura na cinética da reação e, portanto, nesse processo de formação dos dendritos – ilustrado pelo fato de que o depósito 15 foi obtido em semelhante corrente e pulso, porém, em temperatura inferior, e não apresentou tais formações cristalinas.

Conforme apontado em discussões anteriores e apresentado na Tabela 8, além da formação de cobre metálico ou óxido de cobre I, foi detectado pelas análises de MEV/EDX nitrogênio na composição de alguns depósitos, sendo esses obtidos em baixa temperatura (30 °C), baixo tempo de aplicação de corrente ($t_{on} = 0,5$ ms) e alta rotação (105 rpm). A presença desse elemento manifestou-se também na morfologia dos revestimentos 9 e 13, apresentando nas micrografias desses depósitos uma espécie de formação circular, conforme ilustrado na Figura 17. Semelhante morfologia foi reportada por Burcu et al. (2014) para revestimentos de CuCN em substrato de alumínio.

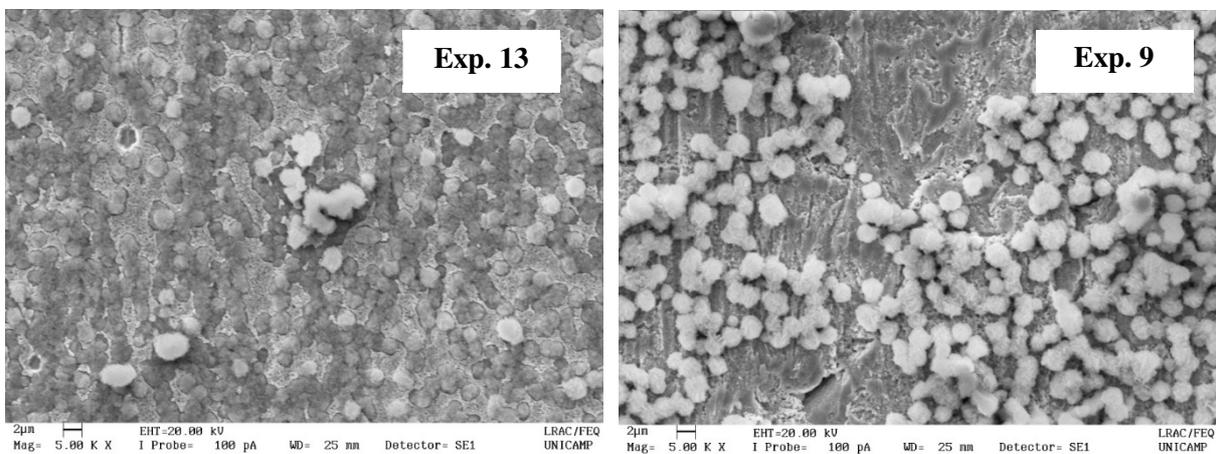


Figura 17 – Micrografias dos revestimentos metálicos relativos aos experimentos 13 e 9

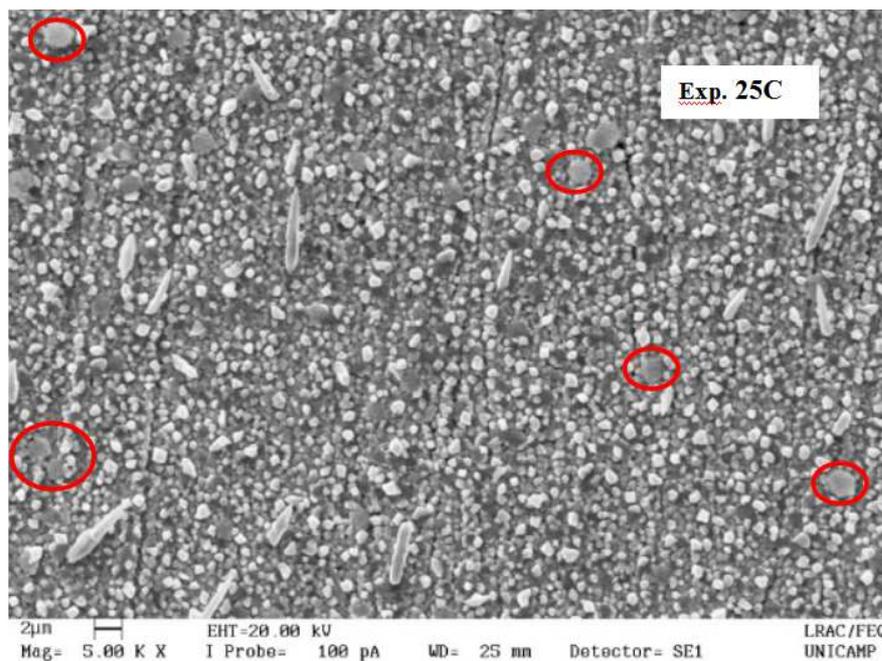


Figura 18 – Micrografia do revestimento metálico obtido no experimento 25C

Analisando a micrografia do ponto central (Figura 18) também é possível observar essa espécie espaçada, destacada pelos círculos vermelhos, e que parece se apresentar sobre outra camada de depósito. O resultado da análise da composição por MEV/EDX não indicou a presença de nitrogênio nesse revestimento, e mesmo analisando somente a micrografia, essas formações poderiam ser confundidas com diferentes profundidades dos revestimentos. Todavia, conforme apontado anteriormente, os resultados de XPS apontaram presença de nitrogênio nesta amostra e verificaram-se carregamentos diferenciais justamente devido à diferença de condutividade das diferentes camadas de depósitos. Sendo assim, esse resultado reafirma a etapa de formação do cianeto de cobre com conseqüente adsorção do mesmo, favorecida de acordo com os parâmetros utilizados no processo de eletrodeposição.

Os resultados de FTIR apresentados na Figura 19 foram analisados em três áreas distintas de cada revestimento. A análise dos espectros confirmou a presença de cianeto nos revestimentos 9, 13 e no ponto central, uma vez que se observa a banda em 2250-2000 característica do estiramento da ligação $\nu C \equiv$ (BARBOSA, 2007; SOUTO et al., 2011). Semelhantes espectros foram obtidos por Souto et al. (2011) referente a cianeto de cobre adsorvido em platina e, assim como no presente trabalho, pequena quantidade de CO_2 atmosférico durante a análise se apresenta como uma banda espúria em 2350 cm^{-1} , muito próxima ao ruído da linha de base.

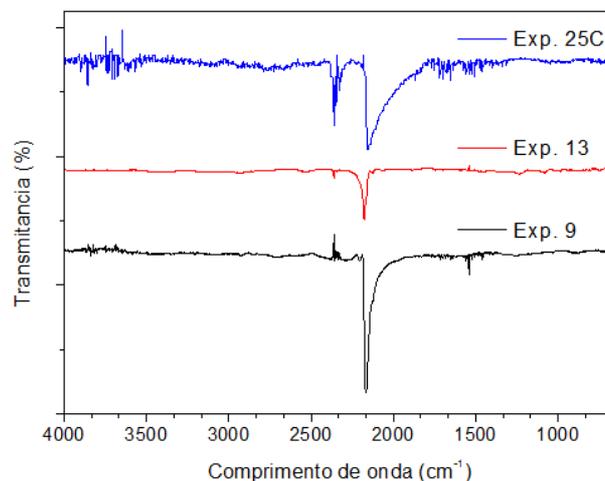


Figura 19 – FTIR dos revestimentos 9, 13 e 25C

5.4.2. CRISTALINIDADE

A análise de difração de raios X foi efetuada para o depósito obtido no ponto ótimo e para alguns depósitos específicos resultantes dos experimentos 10, 13 e 23, sendo analisados com o objetivo de obter maiores informações, respectivamente, sobre corrosão, presença de cianeto e óxido na composição dos revestimentos.

Os difratogramas obtidos indicaram que todos os depósitos são cristalinos e constituídos, em sua maioria, de cobre, conforme apontado pela técnica de MEV – EDX. Os difratogramas apresentam três picos de alta intensidade em $2\theta = 44$, 50, e 74° referentes, respectivamente, aos planos cristalográficos (111), (200) e (220) da estrutura cúbica de face centrada com célula unitária do grupo espacial S.G. Fm3m (POPESCU et al., 2011; VERNICKAITE et al., 2016).

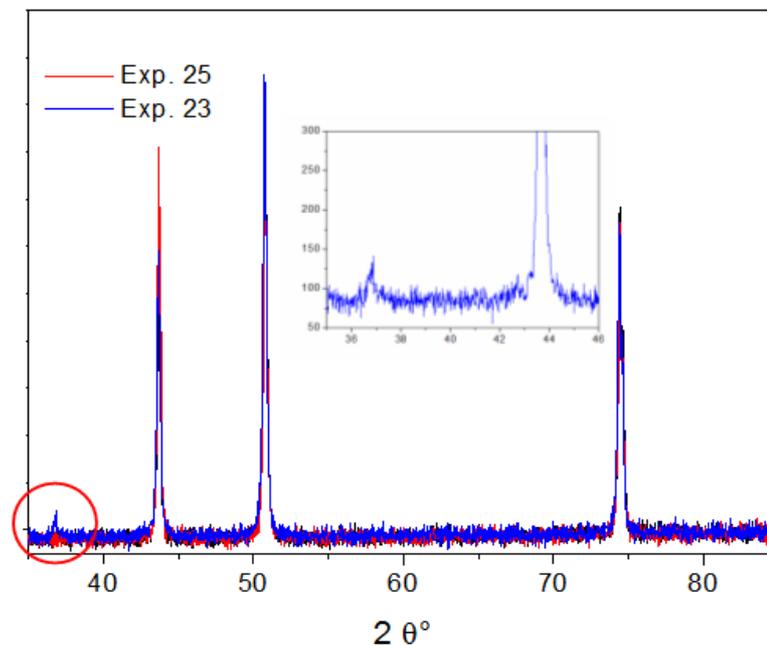


Figura 20 – Difratogramas de Cu obtidos nos experimentos 23 e no ponto central, na faixa de 35 a 45°

A dificuldade em visualizar espécies em baixa concentração é conhecida na literatura por ser uma limitação desta técnica, sendo necessária a quantidade de microconstituintes e fases precipitadas em concentrações superiores a 5 % em volume na microestrutura para que os picos destes não se confundam com a radiação de fundo. Desta forma, como a amostra 23 apresenta concentração de óxido

aproximada de 6 % (dados do MEV-EDX), é possível verificar um pico alargado e próximo ao ruído, em torno $2\theta = 36,4$ que está relacionado com a face cristalográfica (111) do óxido de cobre I (VOLANTI, 2011). Os demais recobrimentos contendo menores quantidades de óxido também foram analisados por DRX, porém, os difratogramas apresentaram-se semelhantes ao do cobre puro devido à baixa concentração de óxido. Assim, na Figura 20 são apresentados os difratogramas para o depósito obtido no ponto ótimo e no experimento 23.

5.5. VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS COM APLICAÇÃO DOS PARÂMETROS OTIMIZADOS

Tendo em vista a influência da flutuação na produção da indústria de folheados na composição da água de enxágue (SALLES et al., 2018), utilizada como efluente industrial neste trabalho, a validação dos resultados em nova amostragem faz-se necessária. Desta forma, os parâmetros ótimos de eletrodeposição pulsada do planejamento composto central 2⁴ para máxima eficiência de deposição com elevada remoção e formação de cobre metálico ($i = 190$ mA, $t_{on} = 1$ ms, $\omega = 70$ rpm e $T = 37$ °C) foram aplicados em efluente obtido com uma nova amostragem.

Os ensaios de validação foram efetuados em um efluente que possuía concentração inicial de cianeto de $16,4907 \pm 0,98$ g/L, potencial hidrogeniônico de 2,74 e 123,84 mg/L de cobre. Utilizando o efluente somente com o ajuste da concentração de cobre para 600 mg/L, o depósito obtido apresentou-se visualmente semelhante aos obtidos com o banho original, eficiência de deposição 71,92 % e eficiência de remoção de 27,62 %.

O processo também foi realizado ajustando o potencial hidrogeniônico do banho eletrolítico para 1,76, valor do banho utilizado no estudo de otimização, obtendo eficiência de deposição superior (90,57 %) e eficiência de remoção de 32,53 %, valores semelhantes aos obtidos no processo de otimização. Os resultados indicaram que os parâmetros ótimos podem ser aplicados em resíduos com composições variáveis, destacando a importância do ajuste do pH para atingir elevada eficiência de remoção. Ressalta-se, ainda, que o potencial hidrogeniônico do eletrólito atuou no equilíbrio de formação dos complexos iônicos que participaram da reação, assim como interferiram nas reações paralelas, como a de redução do hidrogênio, o que alterou a eficiência de eletrodeposição.

Os parâmetros otimizados também foram aplicados no substrato de aço carbono SEA 1020, e foram realizados ensaios aplicando a corrente constante de 190 mA e mesmo sem aplicação de corrente. O que é observado como resultado de todos os experimentos é a troca galvânica entre o elemento ferro presente no aço carbono e o íon cobre a ser reduzido devido à espontaneidade eletroquímica da reação de oxidação do ferro com conseqüente redução do cobre (SKOOG et al., 2006).

5.6. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ROTAÇÃO NA TAXA DE DEPOSIÇÃO

Tendo em vista a importância confirmada nos itens anteriores da hidrodinâmica em todo o processo de eletrodeposição do cobre, influenciando desde a porcentagem de remoção até a composição do depósito, a análise da taxa de deposição destacou-se como ferramenta para maior compreensão dos processos. A taxa de deposição mediu a quantidade de matéria depositada com o tempo, sendo avaliada neste trabalho a contribuição da hidrodinâmica na constituição da taxa real.

O estudo sobre a influência da quantidade de movimento aplicada sobre o sistema pela rotação catódica foi efetuado para os experimentos 5, 13, 8, 16 e ponto central, avaliando a relação entre a taxa de deposição real e a taxa de deposição calculada considerando somente a convecção forçada aplicada ao sistema. Esses experimentos foram escolhidos em pares, de forma que a cada par a rotação foi o único parâmetro que variou, e o ponto central foi determinado estatisticamente como processo ótimo.

Para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência do íon Cu, k_c , foi usada a difusividade dos íons Cu em solução diluída a 25 °C tabelada por Yuan-Hui e Gregory (1974). A viscosidade e a viscosidade cinemática da água em cada temperatura foram obtidas no Apêndice do livro *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer* (WELTY et al., 2007). Para o cálculo, foram considerados também o lado da placa de 0,02 m, a massa do substrato, do depósito obtido e o tempo total do ensaio que foi de 1.800 s. Os resultados obtidos para os parâmetros necessários para o cálculo da taxa estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros hidrodinâmicos para cálculo da taxa de deposição

Exp.	Temp. (°C)	ω (rps)	Re	Sc	k_c (10^{-5} m/s)	$C_{Cu,\infty} - C_{Cu,s}$ (kg/m^3)
5	30	3,64	1758,38	1009,85	1,07	0,086
13	30	10,99	5305,46	1009,85	1,85	0,158
8	44	3,64	2327,10	548,50	1,39	0,056
16	44	10,99	7021,43	548,50	2,43	0,252
Pto. central	37	7,33	4423,81	623,19	1,87	0,190

Com esses parâmetros determinados, foram calculados os valores da taxa de deposição devido à hidrodinâmica, W_{Cu} . Os valores das taxas de deposição real, assim como contribuição da fluidodinâmica para cada processo, estão apresentados na Tabela 10. A taxa de deposição real, W_{real} , foi calculada pela divisão da massa final de metal depositada no substrato pelo tempo total do ensaio.

Tabela 10 – Resultados da contribuição da hidrodinâmica na taxa de deposição

Experimento	ω (rps)	W_{Cu} (10^{-9} Kg/s)	W_{real} (10^{-9} Kg/s)	% contribuição
5	3,64	0,737	2,39	30,83
13	10,99	2,350	4,39	53,55
8	3,64	0,626	1,56	40,62
16	10,99	4,895	7,00	69,93
Ponto central	7,33	2,84	5,31	53,62

Analisando os resultados, pode ser observado que o aumento da rotação aumenta a contribuição da convecção forçada aplicada ao sistema, por meio da rotação do cátodo, na taxa real de deposição real. Esse resultado reforça que a transferência de massa é o limitante do processo de eletrodeposição do cobre e, independentemente da corrente, seu incremento aumenta significativamente a quantidade de matéria depositada e, portanto, a remoção do cobre. Fazendo um paralelo com a discussão dos fatores que influenciam na eletrodeposição, a rotação foi um parâmetro significativo, aumentando a porcentagem de remoção.

5.7. ANÁLISE CINÉTICA DA REMOÇÃO DE COBRE DA ÁGUA DE ENXÁGUE

A remoção do cobre da água de enxágue foi realizada em função da temperatura, onde as condições usadas foram: $i = 190$ mA, $t_{on} = 1$ ms, $\omega = 70$ rpm, $T=37$ °C, com obtenção de cobre metálico de elevada pureza. Os resultados de concentração de cianeto de cobre em função do tempo de deposição foram

convertidos em porcentagem de remoção, de acordo com a Equação 19, e as curvas de remoção foram apresentadas na Figura 21.

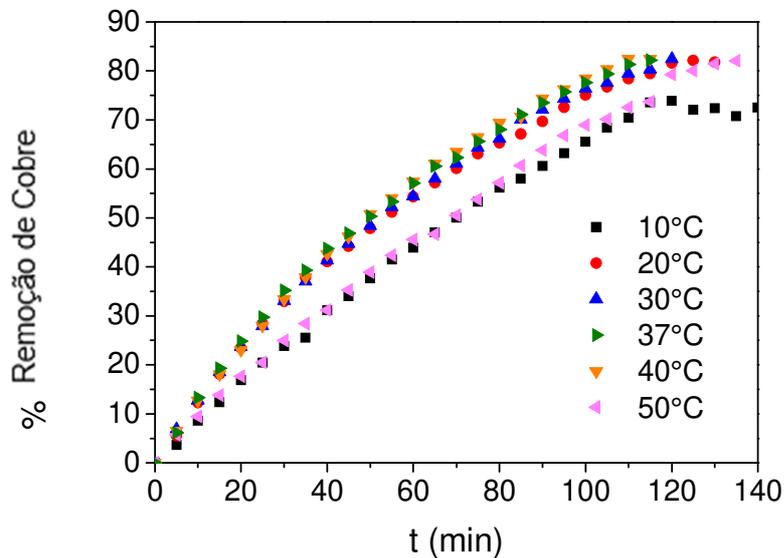


Figura 21 – Curvas de remoção de cobre obtidas nos estudos cinéticos

Os experimentos foram interrompidos com 115 min de reação devido à modificação na coloração do depósito de castanho claro para castanho escuro, conforme a Figura 22. Essa mudança indicou a formação de óxido de cobre I, que foi menos aderente e se desprendia com facilidade. Assim, uma vez que o objetivo era o estudo da remoção para a formação de depósitos de cobre metálicos aderentes, os ensaios foram encerrados aos 115 minutos.

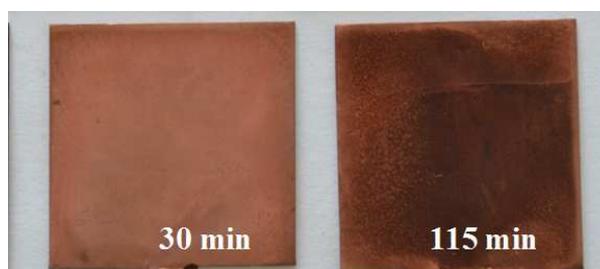


Figura 22 – Variação do depósito com o tempo

Na faixa de temperatura de 20 a 40 °C, os óxidos também não foram formados em 30 minutos de reação, sugerindo que maiores tempos de reação favoreceram a formação do óxido, conforme apresentado na Figura 22.

Analisando esses resultados, verificou-se que, na faixa de temperatura de 20 a 40 °C, em 115 min de reação, é possível alcançar 82,49 % de remoção do cobre do efluente. Observou-se ainda que o depósito obtido na temperatura de 37 °C apresentou em sua composição 97 % de cobre, segundo análise de MEV-EDX, indicando que o processo é promissor para recuperação de cobre de água de enxágue da indústria de bijuterias. Esse resultado também se destacou visto que na literatura são escassos os processos de remoção de cobre por eletrodeposição, sendo reportado, por exemplo, conforme Lu et al. (2002a), 40 % de remoção, utilizando célula de membrana em meio básico. Em outro trabalho, utilizando eletrodeposição com corrente contínua, os pesquisadores reportaram porcentagem de remoção um pouco mais elevada (93 %); no entanto, esse trabalho foi realizado com banho sintético e um efluente mais concentrado (978 mg/L de cobre), com 24 horas de eletrodeposição e maior formação de óxidos (CHEN e LIM, 2005).

A cinética de consumo do complexo de cianeto de cobre, descrita pela Equação 23, foi apresentada na Figura 23, para cada temperatura avaliada. O tratamento destes dados foi realizado tendo como base a Equação 27. A partir da Equação 27, os ajustes matemáticos lineares, da Equação 28, e não linear, Equação 29, foram aplicados aos dados experimentais, e as velocidades específicas aparentes determinadas para cada temperatura.

$$\left(-r_{[Cu(CN)_3]^{2-}}\right) = -\frac{dC_{[Cu(CN)_3]^{2-}}}{dt} = k \cdot C_{[Cu(CN)_3]^{2-}} \quad (27)$$

$$\ln\left(\frac{C_{[Cu(CN)_3]^{2-}}}{C_{[Cu(CN)_3]^{2-}}^{inicial}}\right) = -k \cdot t \quad (28)$$

$$C_{[Cu(CN)_3]^{2-}} = C_{[Cu(CN)_3]^{2-}}^{inicial} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (29)$$

Sendo $\left(-r_{[Cu(CN)_3]^{2-}}\right)$ a velocidade de remoção do complexo de cianeto de cobre do banho; $C_{[Cu(CN)_3]^{2-}}^{inicial}$ e $C_{[Cu(CN)_3]^{2-}}$ as concentrações de cobre no banho, inicial e no instante de tempo t , respectivamente, em mol/L; k a velocidade específica aparente em min^{-1} e t o tempo em min.

A Equação 27 trata-se de uma Equação de velocidade de pseudoprimeira ordem, visto que reações em paralelo podem ocorrer para formação de outros complexos de cobre. A Figura 23 apresenta também os ajustes matemáticos baseados na Equação 27, obtidos por regressão não linear.

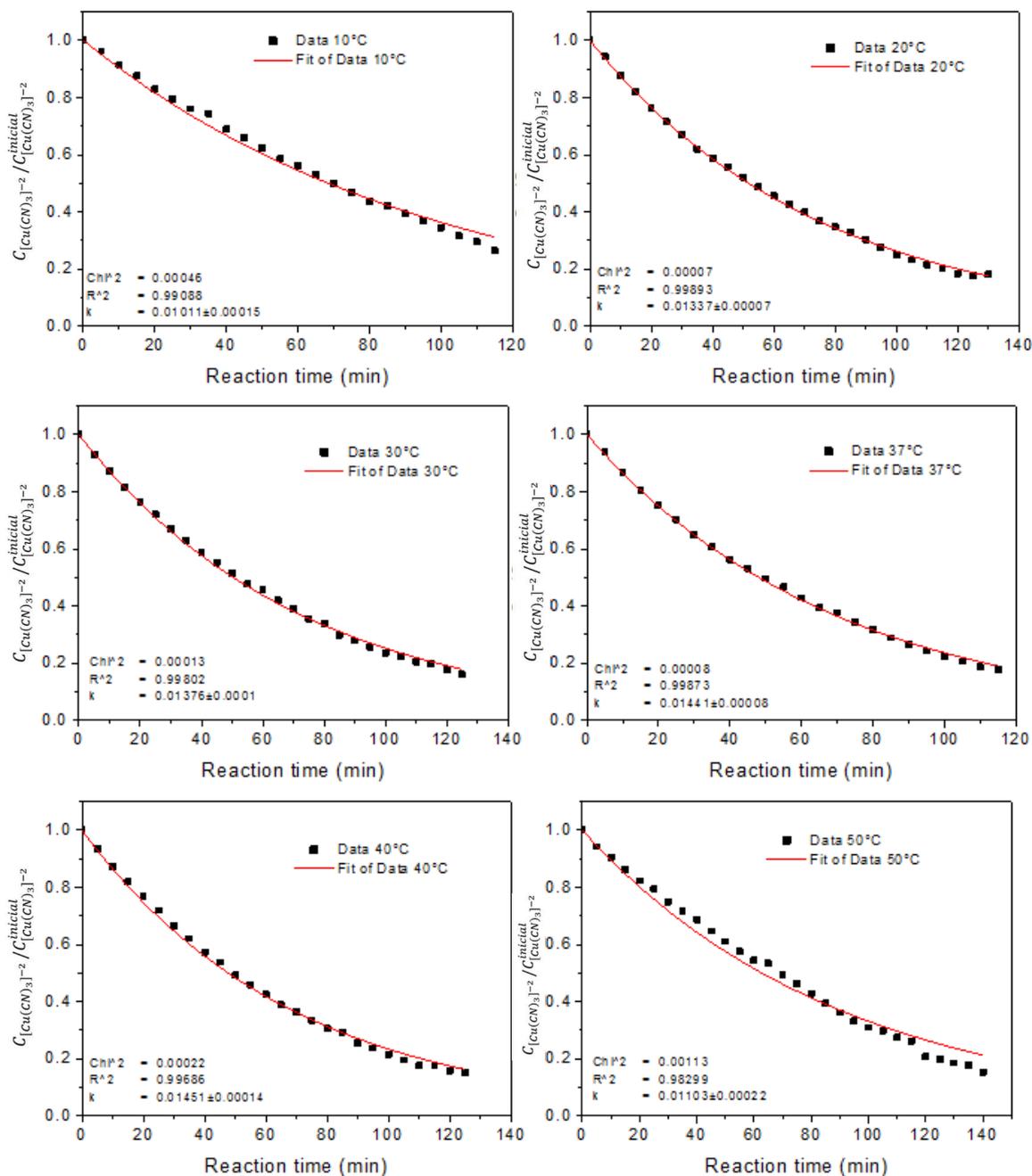


Figura 23 – Regressão não-linear do modelo de pseudoprimeira ordem aos dados cinéticos nas temperaturas de 10, 20, 37 e 50 °C

Analisando os resultados, na faixa de temperatura entre 20 e 40 °C, obteve-se um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, indicando que o modelo de pseudoprimeira ordem pode ser usado para representar o consumo de cianeto de cobre, conforme apresentado na Equação 27. As curvas de decaimento da Figura 23 não apresentaram um patamar de equilíbrio das reações químicas. Todavia, para todos os experimentos, observou-se uma tendência ao estado estacionário. Chen e Lim (2005), em um estudo sobre eletrodeposição de cobre, utilizando corrente contínua e EDTA e ácido húmico como complexantes, reportaram a reação de primeira ordem como irreversível para um perfil de porcentagem de remoção semelhante ao processo descrito neste trabalho. Pesquisadores apontaram o modelo de pseudoprimeira ordem na determinação da cinética de remoção do cobre por adsorção (MCGEOUGH et al., 2007; SADEGHI et al., 2016) e por eletrodeposição em meio básico (SZPYRKOWICZ et al., 2000).

As velocidades específicas aparentes da reação (k), obtidas pela regressão não linear (Equação 29) dos dados cinéticos de remoção estão dispostos na Tabela 11, em função da temperatura. Os coeficientes de correlação obtidos em cada ajuste confirmaram a elevada precisão do ajuste na faixa de temperatura entre 20 e 40 °C, com coeficiente de correlação superior a 0,996. Os resultados também indicaram um desvio do modelo de pseudoprimeira ordem para as temperaturas de 10 e 50 °C.

Tabela 11 – Velocidades específicas aparentes de pseudoprimeira ordem em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	R²	k (min⁻¹)
10	0,9908	0,01011
20	0,9989	0,01337
30	0,9980	0,01375
37	0,9987	0,01441
40	0,9967	0,01451
50	0,9830	0,01103

Conforme ressaltado na metodologia, essas velocidades são denominadas aparentes por representarem todo o processo, o qual é limitado pela transferência de massa. Além disso, conforme apontado por Szpyrowicz et al. (2000), esse valor expressa todas as reações que podem ocorrer simultaneamente, como é o caso da

reação paralela de formação de óxido com desfavorecimento da redução completa. Por isso, nas temperaturas de 10 e 50 °C a velocidade específica aparente é mais diferenciada. Nessas temperaturas ainda se observou visualmente um escurecimento adicional no depósito, apontando a ocorrência de reações paralelas do tipo competitiva. Chen e Lim (2005) produziram revestimentos contendo óxido de cobre e encontraram valores de velocidade específica aparente cerca de seis vezes inferiores aos apresentados neste trabalho, obtendo óxido de cobre II e em maiores proporções

Em paralelo com os resultados do planejamento experimental, no planejamento, a formação de óxido de cobre I foi favorecida reduzindo e aumentando a temperatura em torno do ponto central. Assim, nas temperaturas de 10 e 50 °C, o produto formado pode estar associado ao favorecimento da reação paralela de formação de óxido de cobre I e um modelo cinético adequado para essas temperaturas deve contemplar tal reação, além de ser necessária a remoção da limitação da transferência de massa, por meio do aumento da rotação e possivelmente modificação do design do reator.

5.7.1. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS OBTIDOS NO ESTUDO CINÉTICO

Os depósitos contendo cobre obtidos ao final dos experimentos de remoção, em diferentes temperaturas, são ilustrados na Figura 24. Na maioria dos depósitos, observou-se uma coloração castanha típica do cobre metálico com regiões de coloração escura, indicando possível formação de óxido de cobre I ao final dos experimentos (115 min), em todas as temperaturas.

Nas temperaturas de 10 e 50 °C, a coloração escura foi observada em tempos inferiores aos 115 minutos. Uma análise qualitativa de EDX dos depósitos obtidos com diferentes tempos de reação sugeriu a presença de óxidos.



Figura 24 – Depósitos de cobre em diferentes temperaturas e 115 min de reação

A análise de FTIR do revestimento obtido no ponto central com 30 e 115 minutos mostrou a ausência de cianeto de cobre adsorvido na superfície do recobrimento formado com 115 min, confirmando que o tempo de reação de fato alterou o mecanismo reacional, desfavorecendo a descarga via adsorção de cianeto de cobre, a qual, conforme mencionado anteriormente neste trabalho, conduz à formação de cobre metálico ao invés do óxido de cobre. Os resultados de FTIR foram apresentados na Figura 25.

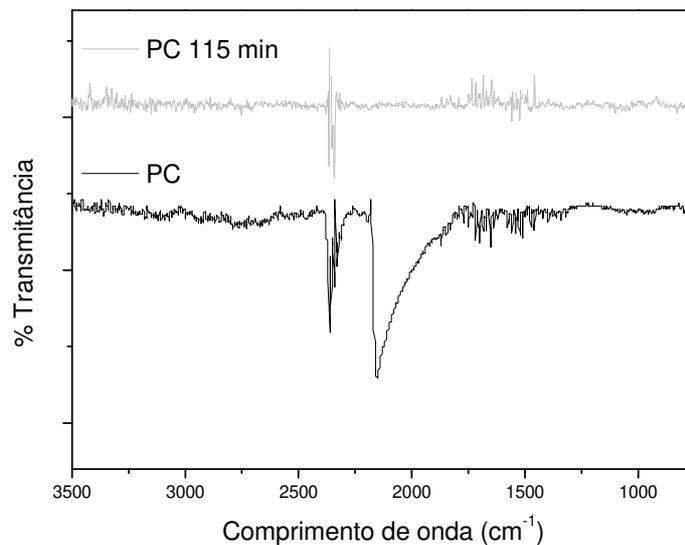


Figura 25 – FTIR dos revestimentos obtidos com 30 e 115 min de reação

Os resultados de XPS dos revestimentos obtidos a 10 °C e 50 °C com 30 minutos de reação confirmaram a formação de óxido e elucidaram o estado de oxidação do mesmo. Semelhante ao observado nos resultados do planejamento experimental, determinou-se que ocorreu a formação do óxido de cobre I pela ausência de bandas satélites características de óxido de cobre II e pela energia de ligação relativa à Cu2p3/2 em 932,3 eV, utilizando a linha do C1s 284,6 eV para correção do carregamento, característica do óxido de cobre I (BIESINGER, 2017).

Os espectros de Cu2p3/2 dos revestimentos obtidos nos experimentos a 10 °C e 50 °C foram apresentados na Figura 26. Ressalta-se ainda o *uptake* de O1s e ausência de N-1s no espectro, conforme a composição determinada pelo MEV/EDX.

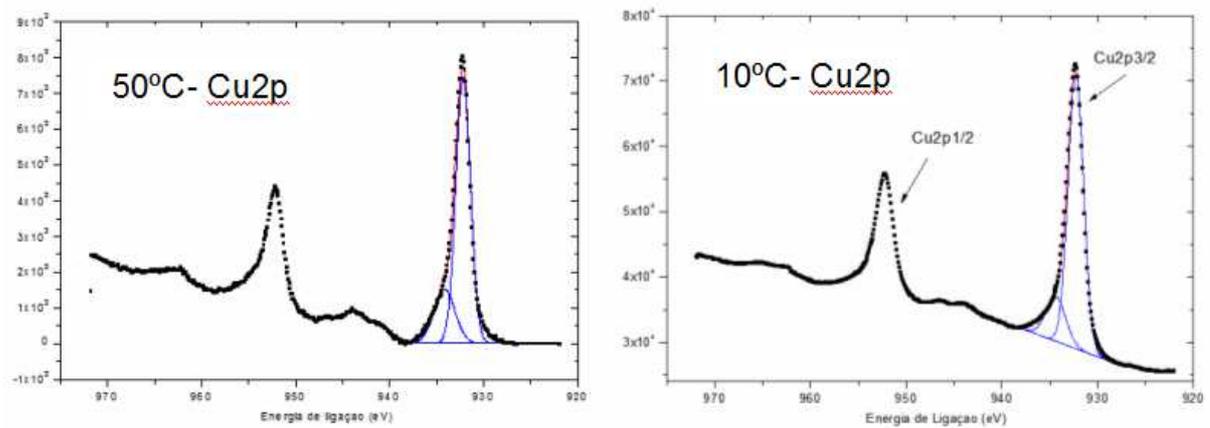


Figura 26 – Espectros de XPS do revestimento obtido a 10 °C e 50 °C com 115 minutos de reação

Corroborando com a análise qualitativa visual, a composição química e as imagens obtidas por SEM-EDX confirmaram a modificação da composição e da topografia do depósito com o tempo. A Figura 27a e 27b trazem, respectivamente, os depósitos resultantes do processo de remoção na temperatura de 37 °C em 30 min e 115 min.

As micrografias mostraram o aumento da quantidade de material com o tempo de reação, uma vez que na Figura 27a é possível visualizar as ranhuras do substrato provocadas pelo polimento. Observou-se, ainda, diferentes formações cristalinas em 115 min, denominados dendritos, obtidos devido à rápida transferência dos elétrons no eletrodo, comparado à difusão dos íons de cobre (PLETCHER e WALSH, 1990). Esses íons, com o aumento do tempo de reação, formam-se em maior quantidade devido à redução da concentração de cobre no banho eletrolítico.

As formações dendríticas são preferidas quando a deposição de átomos nas extremidades das estruturas facilitou a transferência de massa. Por isso, essas formações podem apresentar textura de pó com baixa aderência, conforme observado comparando o depósito aderente obtido a 37 °C e 30 min de reação com o resultado menos aderente de 115 min.

A relação da temperatura com a formação de dendritos também pode ser verificada pelos resultados cinéticos. O aumento da temperatura contribuiu com o transporte de matéria; porém, conforme indicado pelos resultados cinéticos, contribuiu para o aumento da velocidade da reação. Assim, baseado na formação cristalina

observada, a temperatura atuou mais sobre a cinética da reação de redução do que na elevação da transferência de massa.

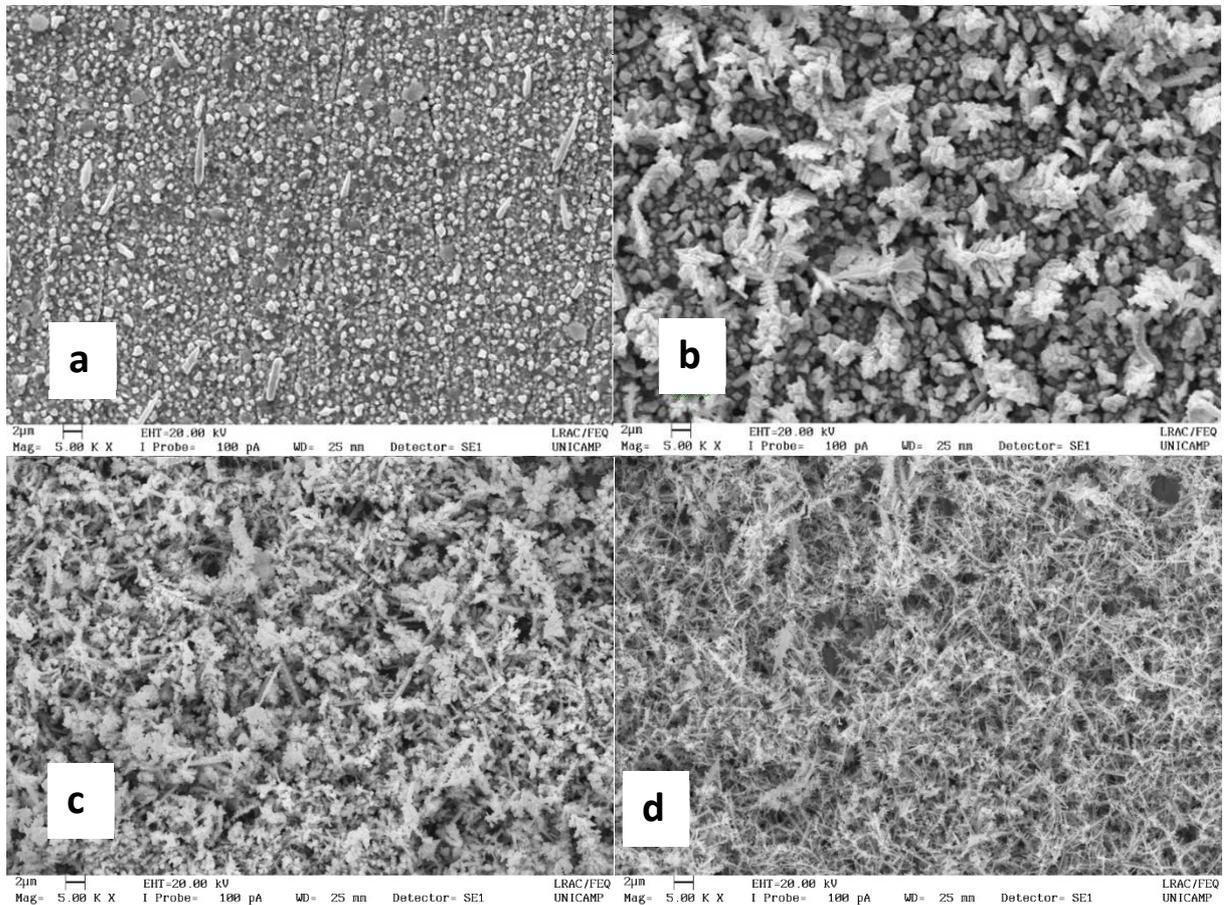


Figura 27 – Micrografias dos depósitos de cobre produzidos a 37°C em (a) 30 minutos e (b) em 115 minutos e a 10°C em (c) 30 minutos e (d) 115 minutos

A Figura 28 apresenta o resultado dos depósitos obtidos na temperatura de 37 °C nos diferentes tempos de reação que se assemelham pela elevada cristalinidade e se diferenciam pela diminuição da intensidade dos picos, causada pela presença dos óxidos de cobre com concentração inferior a 5% em volume na microestrutura do revestimento obtido com 115 min de reação.

Os difratogramas indicaram que os depósitos obtidos são cristalinos, apresentando três picos de alta intensidade em $2\theta = 44, 50, \text{ e } 74^\circ$ referentes, respectivamente, aos planos cristalográficos (111), (200) e (220) da estrutura cúbica de face centrada do cobre (POPESCU et al., 2011; VERNICKAITE et al., 2016).

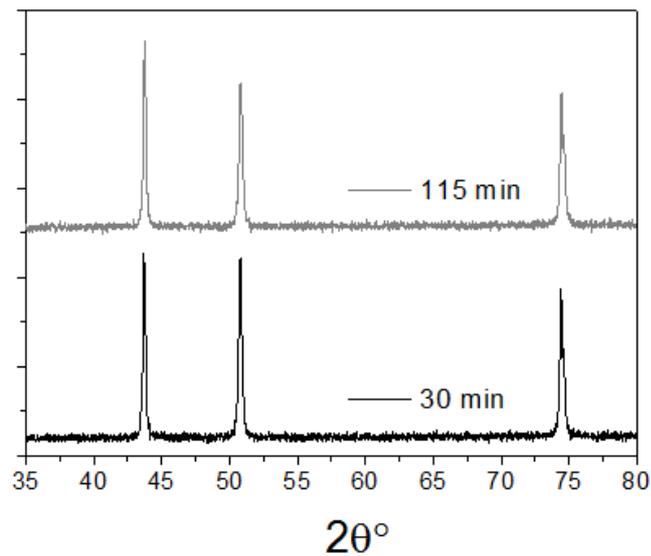


Figura 28 – Difratomogramas dos depósitos de cobre obtidos com 30 e 115 minutos de reação de remoção a 37 °C

PARTE 3: FORMAÇÃO DE RECOBRIMENTOS NiCu ANTICORROSIVOS A PARTIR DE EFLUENTES POR ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA

5.8. NiCu A PARTIR DE BANHOS SINTÉTICOS E RESULTADOS PRELIMINARES COM EFLUENTE INDUSTRIAL

Como resultado de estudos preliminares variando pH, concentração de níquel e corrente, a maior eficiência de deposição (81,05%) para obtenção dos revestimentos NiCu foi obtida em pH 9, concentração de níquel no banho eletrolítico igual a 0,100 mol/L e corrente de 600 mA, denominado Exp. 01. Com estes parâmetros obteve-se a liga Ni₆₃Cu₃₇, homogênea, aderente, cristalina e isenta de trincas ou descontinuidade de recobrimento, com composição característica das ligas comerciais Monel®.

Utilizando um processo semelhante com modificação apenas da concentração de níquel, sendo esta igual a 0,003 mol/L, obtiveram-se um menor valor e eficiência de deposição (57,38 %) e uma camada de óxido superficial, sendo determinada pela técnica de MEV/EDX uma composição de 35 % de cobre, 63 % de níquel e 2 % de oxigênio. Este experimento foi nomeado Exp. 02. Destaca-se, ainda, que mantendo as variáveis no menor nível (pH 2, concentração de níquel no banho eletrolítico de 0,030 e corrente de 200 mA) o depósito obtido foi cobre metálico com eficiência de deposição de 81,83 %.

Esses resultados permitiram identificar a influência do conjunto de variáveis na eficiência de deposição e composição dos revestimentos. Eles confirmaram, conforme apontado na revisão bibliográfica, a importância principalmente da corrente e do tempo de pulso, e ressaltam ainda que, nas condições trabalhadas, o pH é um fator determinante no processo, enfatizando a importância do estudo experimental em diferentes composições de banhos eletrolíticos e em efluentes reais.

Assim, os experimentos preliminares para obtenção dos recobrimentos NiCu consistiram na aplicação dos parâmetros do Exp. 01, no mesmo efluente trabalhado no capítulo 2. Utilizando pH 9, concentração de níquel de 0,100 mol/L, 70 rpm, 40 °C, corrente de 600 mA e $t_{on} = 1$ ms com $t_{off} = 9$ ms, foram executados experimentos tendo como substrato cobre e aço e como base para o banho eletrolítico a água de enxágue da indústria de folheados.

Aplicando esses parâmetros na água de enxágue obteve-se um material com aparência de cor prata, típica da Monel®, para ambos os substratos (Exp. 03 a 05) recoberto com uma camada escura, semelhante ao ponto utilizando concentração de 0,003 mol/L de níquel do estudo com banho sintético (Exp. 02). A formação de uma camada superficial foi confirmada com polimento, onde, conforme apresentado pela Figura 29, observa-se a presença de revestimento metálico de cor prata (semelhante à coloração da Monel®) na área submetida a polimento com lixas d'água grão 1200.

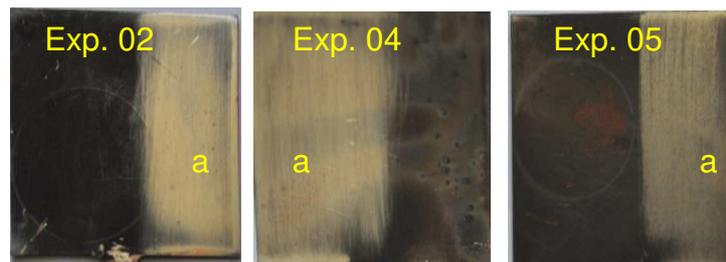
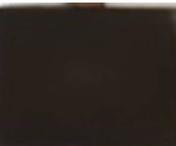


Figura 29 – Foto ilustrativa dos depósitos 05, 04 e Exp. 02, sendo as regiões denominadas “a” as submetidas ao polimento

Além da aparência, a eficiência de deposição dos experimentos 03 a 05, semelhante à encontrada para o Exp. 02 do estudo com banho sintético (57,38 %), foi inferior ao Exp. 01 (81,05 %). Assim, aplicando o conhecimento obtido com o banho sintético, no efluente, foi realizado o experimento 06 aumentando a concentração de sulfato de níquel para 0,17 mol/L. A Tabela 12 apresenta a síntese das condições experimentais e resultados obtidos nesses ensaios.

Tabela 12 – Experimentos para formação de NiCu utilizando água de enxágue

Número	Condições experimentais	Característica do depósito	
03	Efluente da Parte.1, [Ni] = 0,10mol/L, substrato de cobre	Formação de camada de óxido, $\varepsilon = 38,48\%$	
04	Efluente do item 5.6, [Ni] = 0,10mol/L, substrato de cobre	Formação de camada de óxido, $\varepsilon = 38,00\%$	
05	Efluente da Parte 1, [Ni] = 0,10mol/L, substrato de aço	Formação de camada de óxido, $\varepsilon = 48,35\%$	
06	Efluente do item 5.6, [Ni] = 0,17mol/L, substrato de cobre	Depósito cor prata $\varepsilon = 70,25\%$	
07	Efluente do item 5.6, [Ni] = 0,10mol/L, corrente constante, substrato de cobre	Formação de camada de óxido em maior quantidade.	

Assim como no estudo com eletrólito sintético, o aumento da concentração de níquel elevou a eficiência de deposição e reduziu a formação da camada superficial, provavelmente composta por óxidos devido à detecção de oxigênio pela técnica MEV/EDX. No entanto, utilizando eletrólito industrial, foi necessária uma concentração quase duplicada para obter semelhante desempenho. Este resultado aponta, portanto, para uma possível explicação para esse fenômeno: o aumento da concentração do níquel favorece a reação de redução do mesmo em detrimento da diminuição da redução do oxigênio – uma vez que diferentes reações paralelas ocorrem na superfície do substrato, incluindo a redução do cobre, do níquel e do oxigênio, e considerando que a redução do níquel dá-se pela redução do íon complexo

entre o níquel, o citrato e amônia, e que o citrato encontra-se em excesso no banho. Além disso, a possibilidade de complexação do níquel com cianeto gera uma competição para a formação do complexo entre níquel e citrato.

A Tabela 12 também apresenta a tentativa de produzir os depósitos utilizando corrente constante e, semelhante ao observado nos experimentos de eletrodeposição de cobre puro, observa-se o aumento da formação de óxidos nos revestimentos obtidos, enfatizando a importância do pulso para o favorecimento das reações de redução dos metais na superfície dos substratos, minimizando a formação de óxidos.

A partir desses resultados, o planejamento experimental fatorial completo desenvolvido neste trabalho teve como foco a produção de ligas com composições próximas ao conhecido material Monel®, estudando não só a influência da concentração de níquel como também da corrente e da rotação. Estas, conforme apontado na revisão bibliográfica, e no caso da corrente, confirmado pelo estudo em banho sintético, influenciam sobremaneira nos mecanismos de eletrodeposição e, conseqüentemente, na composição dos materiais obtidos.

5.8.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS DEPÓSITOS

Além da caracterização visual, os depósitos 04, 05 e 06 foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com analisador de energia dispersiva de raios X. As composições obtidas por MEV/EDX dos pontos do estudo preliminar juntamente com os resultados do Exp.02 e Exp.01 são apresentadas na Tabela 13, e as micrografias dos Exp. 01 e 06 na Figura 30.

Os resultados de composição comprovam a semelhança entre o revestimento obtido utilizando banho sintético (Exp.01) e utilizando efluente industrial com aumento da concentração de sulfato de níquel no banho (Exp.06). Todavia, analisando diferentes áreas do depósito 06 com ampliação inferior (100 vezes), observa-se que o material não é homogêneo. A Figura 30.06-b apresentou regiões diferentes, onde a composição foi inversa à proporção dos metais depositados, apresentado 62 % de cobre e 38 % de níquel.

Tabela 13 – Composição dos depósitos NiCu obtidos nos estudos preliminares

Exp.	Ni(mol/L)	m(g)	Composição (%)	Cu/(Cu+Ni)
01	0,100	0,0274	37Cu/ 63Ni	0,37
02	0,003	0,0194	35Cu/ 63Ni/ 2O	0,36
04	0,100	0,0182	51Cu/ 47Ni/ 2O	0,52
05	0,100	0,0163	26Cu/ 52Ni/2O/ 20Fe	0,33
06	0,170	0,0247	37Cu/ 63Ni	0,37

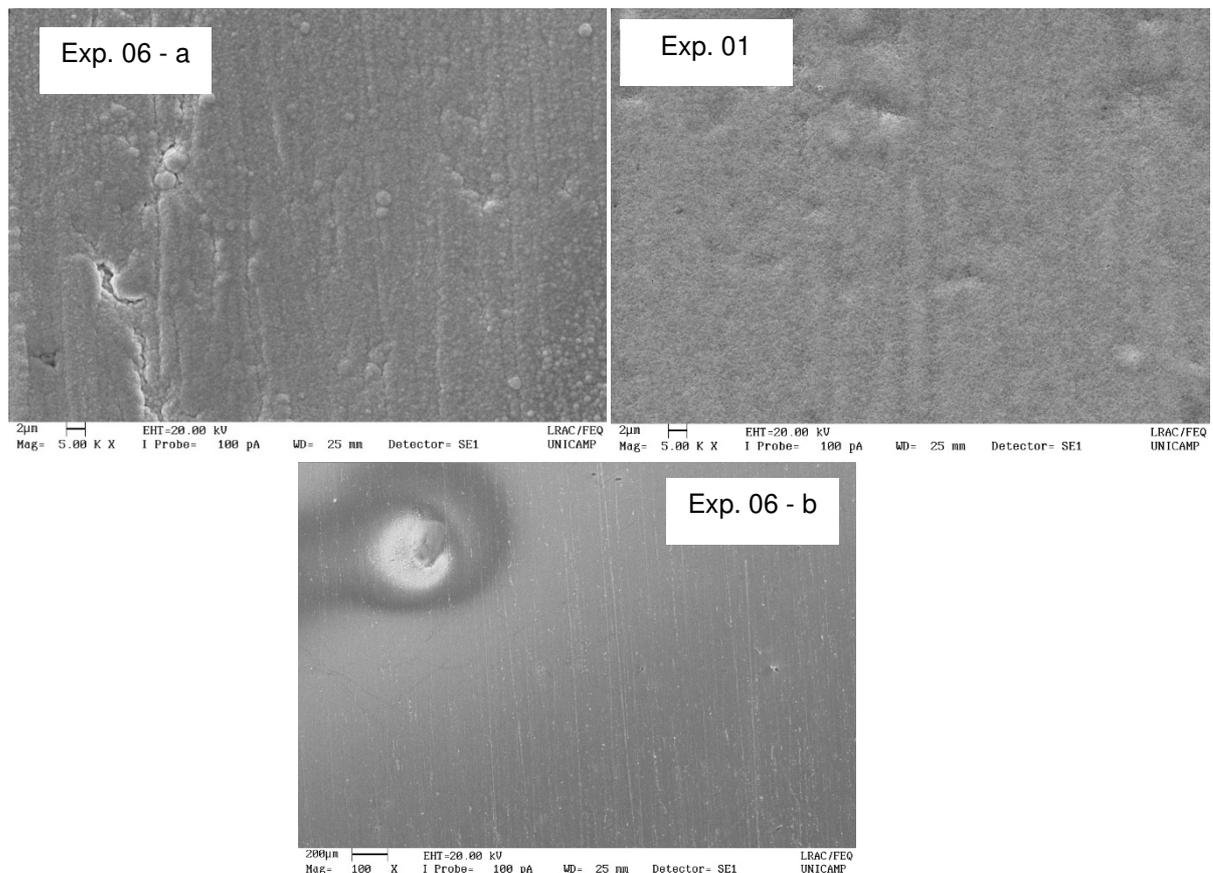


Figura 30 – Micrografia dos revestimentos 06, com aproximação de 5000 (06 - a) e 100 (06 – b) e do Exp.01, com aproximação de 5000 vezes

Em relação ao depósito de NiCu obtido sobre o substrato aço, destaca-se a irregularidade e não homogeneidade do revestimento, permitindo, em algumas regiões do material, a observação do substrato sem depósito, conforme apresentado na Figura 31 - b. Desta forma, os resultados apresentados e os que serão abordados nos próximos tópicos apontam que, apesar de a literatura relatar que o pulso propicia boas características de homogeneidade, aderência e cristalinidade, outras variáveis

podem influenciar tão quanto no processo, como a concentração de metal no banho e o substrato.

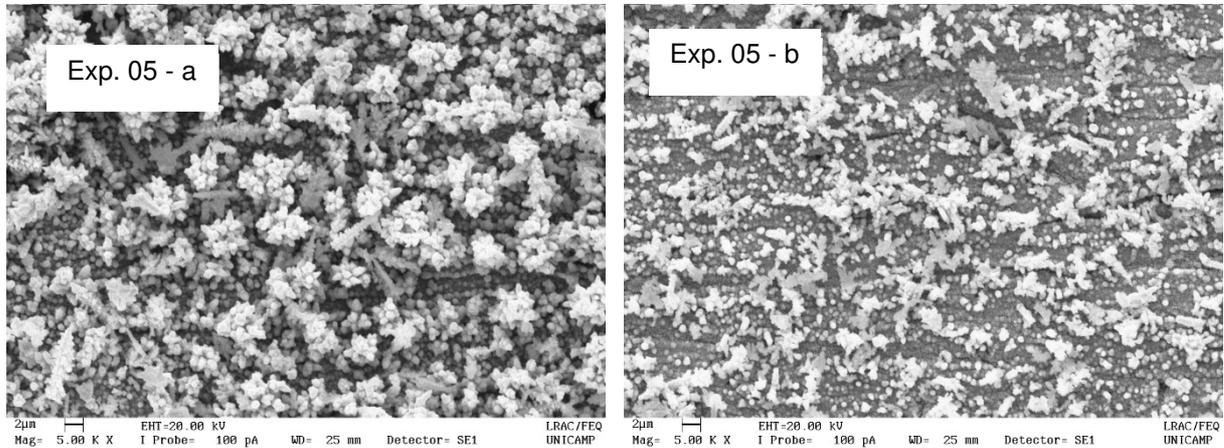


Figura 31 – Micrografias de diferentes áreas do revestimento 05

5.9. FORMAÇÃO DE NiCu USANDO EFLUENTE INDUSTRIAL

Baseado nos resultados preliminares, foi desenvolvido um planejamento experimental com o efluente industrial. As respostas de eficiência para a deposição de NiCu, obtidas, assim como os parâmetros avaliados no planejamento fatorial completo 2^3 , são apresentados na Tabela 14. Nesse planejamento foram usados pH 9, $t_{on} = 1$ ms, $t_{off} = 9$ ms e temperatura do banho eletrolítico 40 °C.

Analisando os resultados da Tabela 14, verificou-se que todos os experimentos apresentaram eficiências próximas ou superiores a 50 % e, seguindo a tendência apontada nos ensaios com banho sintético preliminares, o aumento da concentração de níquel no banho eletrolítico elevou em cerca de 10 % a eficiência faradica, alcançando 83,54 % utilizando 600 mA, 20 rpm e concentração de níquel de 0,20 mol/L.

A Tabela 14 mostrou ainda as massas de depósitos, as quais são superiores às obtidas na remoção de cobre, indicando assim maiores taxas de deposição. O aumento da taxa de deposição pode ser explicado não só pela otimização dos parâmetros que proporcionaram maior eficiência de deposição e a formação de depósitos mais aderentes, como também pelo aumento da concentração de íons no banho eletrolítico, contribuindo para a transferência de massa. Esses resultados destacam a importância do trabalho de remoção de cobre realizado com pequenas concentrações, tais como o efluente industrial.

Tabela 14 – Resultados de eficiência de deposição e composição obtidos no planejamento fatorial 2^3

Exp.	C_{Ni} (mol/L)	I (A)	ω (rpm)	$m_{deposito}$ (g)	ϵ (%)	Cu/(Cu+Ni)
1	0,10	0,300	20	0,0101	58,75	0,58
2	0,20	0,300	20	0,0117	68,70	0,46
3	0,10	0,300	120	0,0078	43,78	0,96
4	0,20	0,300	120	0,0110	62,51	0,87
5	0,10	0,600	20	0,0248	74,29	0,21
6	0,20	0,600	20	0,0279	83,54	0,21
7	0,10	0,600	120	0,0166	48,17	0,61
8	0,20	0,600	120	0,0213	62,14	0,53
9(C)	0,15	0,450	70	0,0158	61,64	0,51
10(C)	0,15	0,450	70	0,0163	63,06	0,61
11(C)	0,15	0,450	70	0,0096	63,70	0,49

O tratamento estatístico das respostas foi realizado no *software* Statistica 8.0, considerando erro puro, devido à triplicata no ponto central, e limite de confiança de 95 %. Após a aplicação do *backward elimination*, verificou-se que as variáveis concentração de níquel, corrente, rotação, a sinergia entre esses fatores e a sinergia entre a corrente e a concentração influenciaram de forma significativa na eficiência de deposição.

O gráfico de Pareto na Figura 32 apresenta que esses fatores, assim como a combinação deles, influenciam com 95 % de confiança na eficiência de deposição, sendo os números 1, 2 e 3 representantes, respectivamente, da concentração de níquel, rotação e corrente elétrica. A análise dos efeitos aponta ainda que a rotação é o parâmetro cujo aumento reduz de forma mais proeminente a eficiência. Assim como no estudo da remoção, destaca-se a participação da sinergia entre os parâmetros da eletrodeposição pulsada.

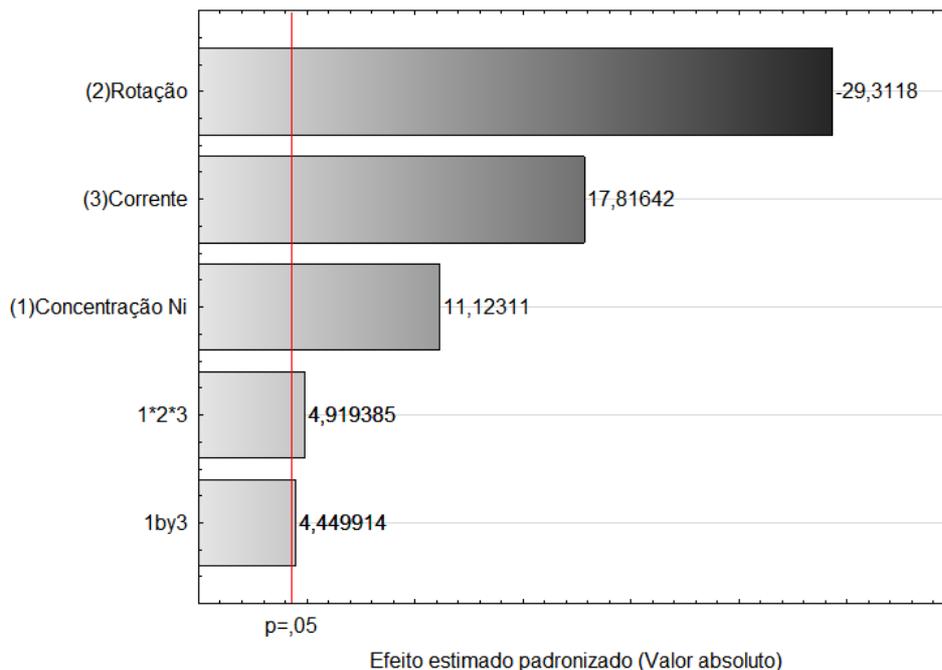


Figura 32 – Gráfico de Pareto para a eficiência de deposição

Com os resultados da influência dos fatores estudados na resposta eficiência de eletrodeposição e usando *backward elimination* e ANOVA, obteve-se o modelo matemático linear apresentado na Equação 30. Segundo os testes de F realizados a partir dos resultados da análise de variância, esse modelo estatístico empírico é significativo e preditivo, o que indica que se ajusta adequadamente aos dados experimentais e possui baixa falta de ajuste, podendo ser utilizado para predição de novos resultados, na faixa estudada.

$$\varepsilon (\%) = 61,05 + 4,15 \cdot CNi - 18,64 \cdot r + 6,64 \cdot c + 1,66 \cdot CNi \cdot c + 1,83 \cdot CNi \cdot c \cdot r \quad (30)$$

Sendo que ε é a eficiência de deposição e CNi , c e r são, respectivamente, os valores codificados dos níveis dos parâmetros concentração de níquel, corrente e rotação catódica.

A baixa falta de ajuste pode ser explicada pela formação de compostos mais aderentes elevando a precisão da medida de eficiência. Esse resultado confirma uma explicação sugerida para a não predição do modelo relativo à resposta eficiência faradaica no estudo de remoção de cobre, o qual não foi preditivo devido à diferença de aderência entre o ponto central e os demais experimentos, elevando a falta de

ajuste. A tabela ANOVA utilizada para avaliação dos dados é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Tabela ANOVA dos resultados de eficiência de deposição do planejamento fatorial 2^3

	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática
Regressão	1494,357	5	298,8714
Resíduo	25,552	5	5,1104
Falta de ajuste	23,329	3	7,776333
Erro Puro	2,223	2	1,1115
Total	1519,909	10	

A partir dos resultados obtidos foram geradas as superfícies de resposta, avaliando os parâmetros corrente e concentração e alterando a rotação (70 e 20 rpm). Os gráficos obtidos foram apresentados na Figura 33.

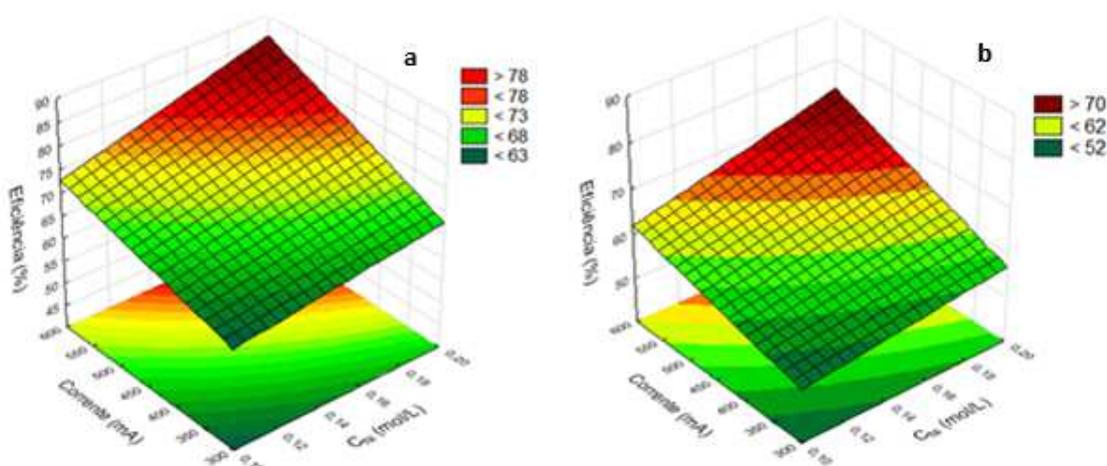


Figura 33 – Superfície de resposta ilustrando a influência da concentração e corrente na eficiência de deposição, fixando o valor da rotação em 20 (a) e 70 (b) rpm

Conforme apresentado pelo gráfico de Pareto, observa-se que a elevação da rotação reduz o máximo de eficiência obtido, assim como as superfícies de resposta claramente indicam que a elevação de concentração e corrente proporcionam o aumento da eficiência. Todavia, numa aplicação industrial a elevação da corrente elétrica e da concentração de níquel produz custos adicionais e, portanto, a análise da composição e desempenho em meio corrosivo é necessária.

Utilizando a metodologia de resposta e buscando a maximização da eficiência, a corrente foi fixada no valor máximo e avaliaram-se os parâmetros concentração e rotação (Figura 34). Observa-se neste ponto que uma redução na rotação provavelmente favoreceria a eficiência do processo, entretanto, é importante ressaltar que, conforme apontado na revisão bibliográfica e nos resultados de remoção de cobre, a redução da rotação poderia desfavorecer a deposição do cobre, distanciando-se da composição desejada: semelhante a Monel®.

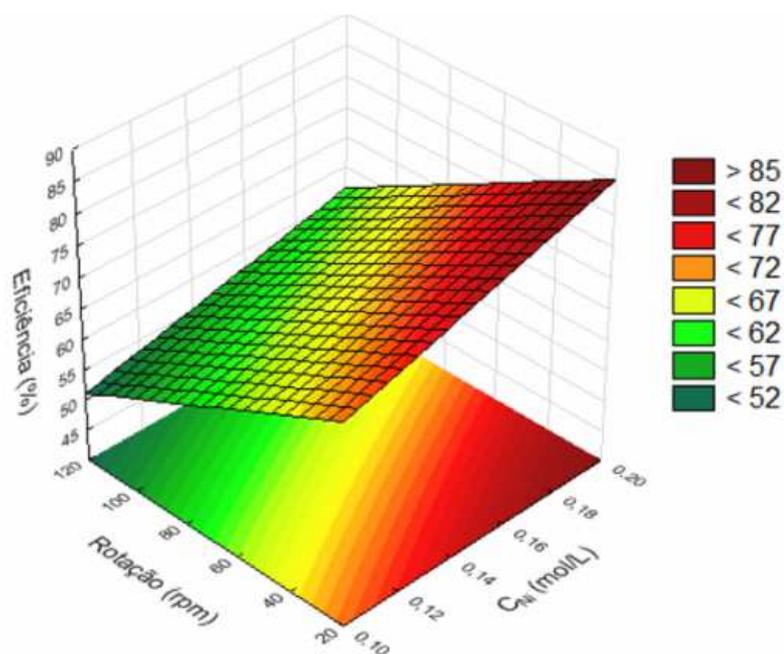


Figura 34 – Superfície de resposta ilustrando a influência da concentração e rotação na eficiência de deposição, fixando o valor da corrente em 600mA

5.10. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE NiCu DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Como resultado do estudo de formação de NiCu por eletrodeposição pulsada a partir de água de enxágue e usando planejamento fatorial 2^3 foram obtidos diferentes materiais. Além de frações mássicas de cobre e níquel distintas, os materiais apresentaram morfologia, cristalinidade variadas e espessura média de 15 μm . Os tópicos na sequência descrevem com mais detalhes as características físico-químicas dos revestimentos obtidos.

5.10.1. COMPOSIÇÃO

A Tabela 16 apresenta a composição dos depósitos, assim como os parâmetros utilizados, a eficiência de deposição e a razão calculada de $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni})$,

resposta esta que foi utilizada no tratamento estatístico para avaliação da influência dos parâmetros do processo na composição do revestimento. Os resultados de composição apontam que, além da concentração de níquel e da corrente, variáveis que já haviam se mostrado influenciadoras da composição nos resultados preliminares, a rotação afetou sobremaneira os resultados. Por exemplo, comparando o experimento Exp.04 dos resultados preliminares com o Exp.5 do planejamento experimental, a diminuição da rotação de 70 para 20 rpm aumentou a concentração de níquel de 47 para 78 %, além de aumento da eficiência de deposição.

Tabela 16 – Composição dos revestimentos $Ni_xCu_yO_z$

Exp.	C_{Ni} (mol/L)	I (A)	ω (rpm)	ϵ (%)	Composição	Cu/(Cu+Ni)
1	0,10	0,30	20	58,75	42Ni / 56Cu / 2O	0,58
2	0,20	0,30	20	68,70	54Ni / 46Cu	0,46
3	0,10	0,30	120	43,78	4Ni / 95Cu / 1O	0,96
4	0,20	0,30	120	62,51	12Ni / 87Cu / 1O	0,87
5	0,10	0,60	20	74,29	78Ni / 21Cu / 1O	0,21
6	0,20	0,60	20	83,54	79Ni / 21Cu	0,21
7	0,10	0,60	120	48,17	38Ni / 60Cu / 1O	0,61
8	0,20	0,60	120	62,14	47Ni / 52Cu / 1O	0,53
9C	0,15	0,45	70	61,64	49Ni / 51Cu	0,51
10C	0,15	0,45	70	63,06	39Ni / 61Cu	0,61
11C	0,15	0,45	70	63,70	51Ni / 48Cu / 1O	0,49

Conforme destacado na literatura, o cobre possui potencial de redução mais positivo, ou seja, ele é mais nobre, enquanto o níquel possui potencial de redução padrão negativo. Desta forma, enquanto a deposição do cobre é controlada pela transferência de massa, a deposição do níquel é controlada pela transferência de carga e, por isso, o aumento da corrente favorece a eletrodeposição de maiores concentrações de níquel (CHERKAOUI et al., 1988; GHOSH et al., 2000; BASKARAN et al., 2006; SRINIVAS et al., 2013). No presente trabalho, os resultados reforçam a importância da corrente catódica na transferência de carga e trazem a significância da rotação na transferência de massa. Como confirmação, observa-se que os

revestimentos obtidos nos experimentos 3 e 4 apresentam as mais elevadas porcentagens de cobre e nesses processos foram utilizados os menores valores de corrente e maiores valores de rotação.

Silaimani et al. (2015) reportaram a formação de liga NiCu de semelhante composição ao Exp.06, usando banho de sulfamato e acetato a 30 °C, pH 6,6 e corrente elétrica constante próxima a 0,03 A/cm². Baskaram et al. (2006) também obtiveram sucesso na obtenção dessa liga, utilizando pH 5 e corrente elétrica pulsada, indicando a influência da corrente na composição.

Os primeiros autores a destacaram a influência da corrente pulsada na fração Cu/(Cu+Ni) foram Bennett et al. (1990), os quais ressaltaram que o cobre foi predominantemente depositado em baixas correntes, o níquel em correntes elevadas e ambos metais em correntes moderadas, conforme evidenciado no presente trabalho, que utilizou condições de temperatura, pH e corrente diferentes de Bennett et al. (1990). Destaca-se, ainda, que os autores pesquisados não desenvolveram um trabalho utilizando efluente industrial, nem realizaram um estudo de forma sistêmica, envolvendo a avaliação estatística da influência dos parâmetros na composição e na eficiência de deposição.

Neste trabalho, o tratamento estatístico das respostas de composição foi realizado no *software* Statística 8.0, considerando erro puro, devido à triplicata no ponto central, e limite de confiança de 95%. A resposta avaliada foi a razão calculada de Cu/(Cu+Ni), baseada na composição determinada por EDX.

O gráfico de Pareto apresentado na Figura 35 apresenta que os fatores corrente e rotação influenciam com 95 % de confiança na composição, sendo os números 1, 2 e 3 representantes, respectivamente, da concentração de níquel, rotação e corrente elétrica. A análise dos efeitos confirmou que a rotação catódica foi o parâmetro que quando aumentou, elevou de forma mais proeminente a deposição de cobre.

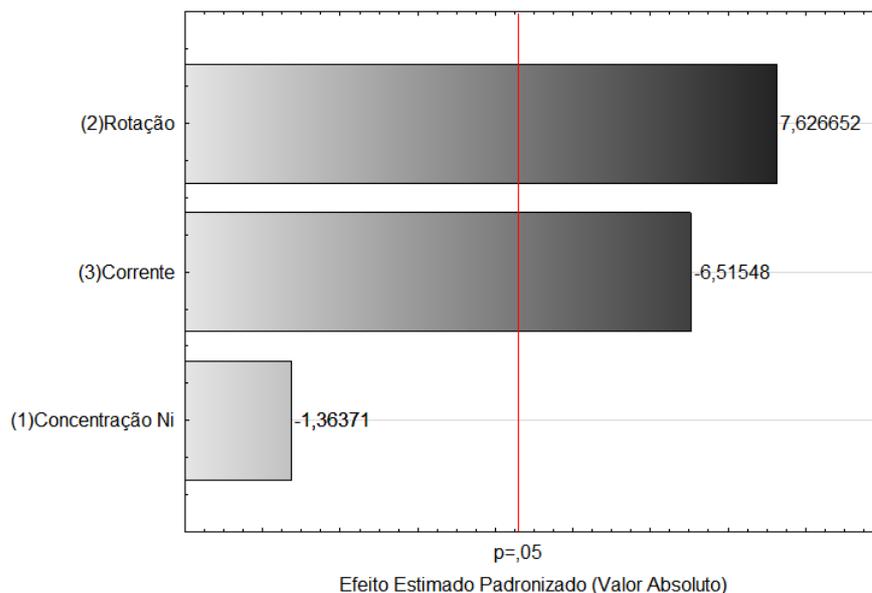


Figura 35 – Gráfico de Pareto dos resultados considerando a resposta composição

Observa-se ainda que a concentração de níquel a princípio não foi classificada como significativa, porém, após a aplicação do *backward elimination*, verificou-se que a adição deste efeito no modelo aumentou o ajuste do mesmo. Além disso, o modelo estatístico empírico gerado considerando a concentração de níquel como efeito significativo é um modelo matemático linear significativo e preditivo na faixa estudada, apresentado na Equação 31. Semelhante às outras análises descritas neste trabalho, a avaliação do dado foi realizada pelos testes F e utilizando a tabela ANOVA gerada (Tabela 17).

$$\frac{Cu}{(Cu+Ni)} = 0,54 - 0,034 \cdot CNi + 0,19 \cdot r - 0,16 \cdot c \quad (31)$$

Nesta, $Cu/(Cu+Ni)$ é razão calculada e CNi , c e r são, respectivamente, os valores codificados dos níveis dos parâmetros concentração de níquel, corrente e rotação catódica.

Tabela 17 – Tabela ANOVA dos resultados de composição do planejamento 2³

	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática
Regressão	0,502138	3	0,167379
Resíduo	0,016553	7	0,002365
Falta de ajuste	0,006753	5	0,001351
Erro puro	0,0098	2	0,0049
Total	0,518691	10	

Com os resultados obtidos foram geradas as superfícies de resposta, avaliando a corrente elétrica, a concentração e a rotação, dois a dois, e mantendo a terceira variável constante no ponto central.

Os gráficos foram apresentados na Figura 36.

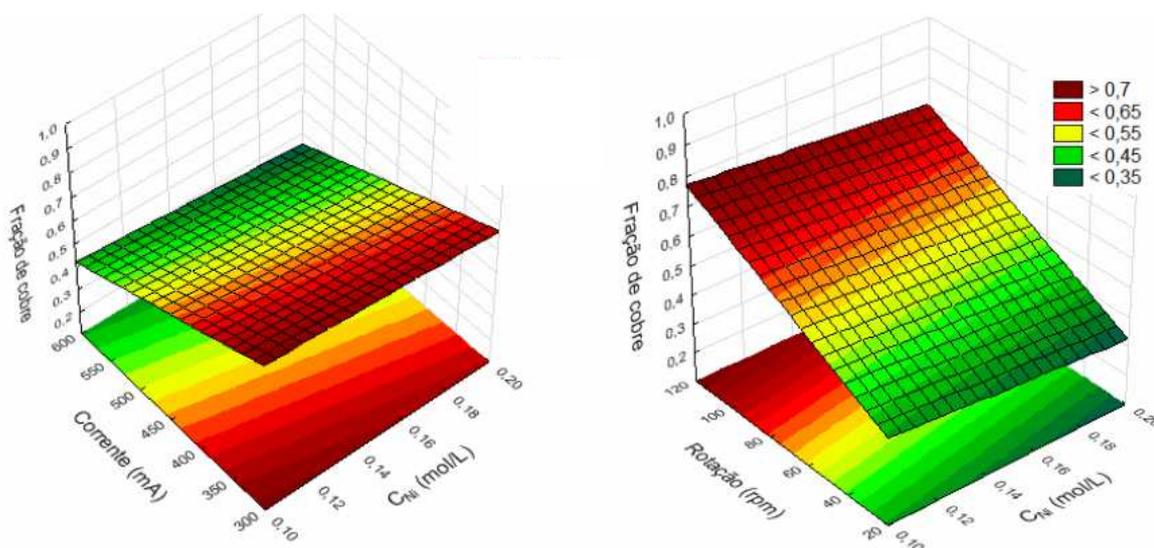


Figura 36 – Superfícies de resposta dos resultados de composição

Conforme apresentado pelas demais análises estatísticas, a diminuição da rotação e o aumento da corrente e da concentração de níquel reduzem a fração de cobre no revestimento (áreas em verde no gráfico). Fazendo um paralelo com a análise da eficiência, esta mesma tendência é responsável pela maximização da eficiência de deposição. Tomando o ponto ótimo como o Exp.6, uma vez que foi o que mais se aproximou da composição da liga Monel® comercial, neste trabalho foram alcançadas as condições otimizadas de composição e eficiência de deposição, uma vez que modificando os parâmetros a fim de elevar a eficiência, a quantidade de cobre presente no depósito seria reduzida, distanciando-se da composição desejada.

5.10.2. MORFOLOGIA

A morfologia dos depósitos obtidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e diferentes morfologias foram obtidas, acompanhando a composição dos materiais. Com exceção do revestimento obtido no experimento 6, os demais mostraram-se não homogêneos (Figura 39).

No experimento 5, por exemplo, com ampliação de 100 e 5000 vezes (Figura 37), podemos observar que foram produzidas estruturas diferenciadas nas bordas do substrato, o que pode estar associado à formação de óxido. Porém, como a concentração de óxido formada é muito pequena (Tabela 16), não foi possível confirmar com mapeamento de composição utilizando o detector de energia dispersiva de raios X. Sob essa estrutura superficial, observa-se a formação de um revestimento homogêneo, indicando formação de pequeno tamanho de cristalito. Comparando com os resultados de composição, esse revestimento é o NiCu característico da Monel® comercial e verifica-se que, aumentando a concentração de níquel no banho eletrolítico, é possível obter um material NiCu mais homogêneo como no Exp. 6.

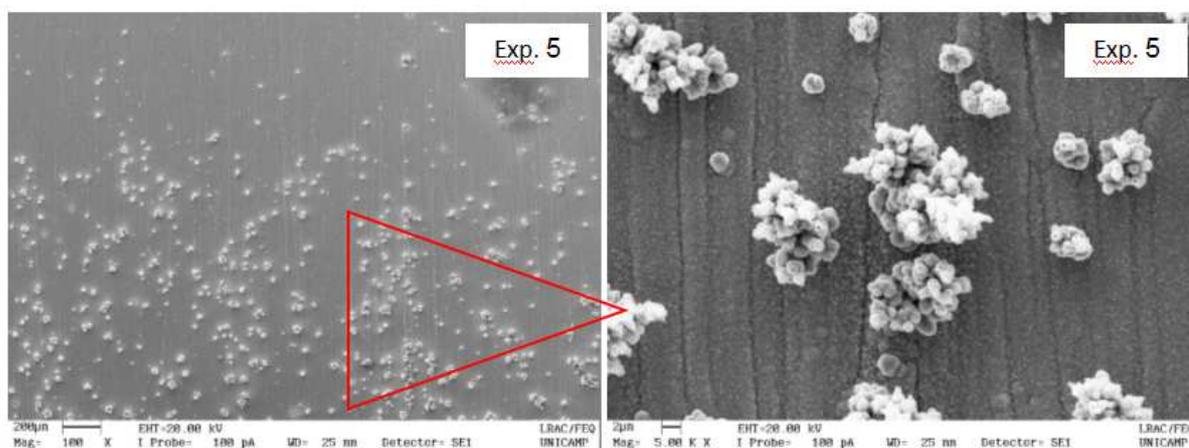


Figura 37 – Micrografias do depósito do Exp. 5 com ampliação de 100 e 5000 vezes

Na Figura 38 são apresentadas as demais micrografias obtidas. Nos revestimentos 1, 8 e 9, que apresentaram concentração de cobre e níquel com valores próximos, assim como no revestimento 5, observa-se a formação de um revestimento inicial mais homogêneo com o surgimento de novas estruturas em algumas regiões. Os depósitos 3 e 4, que possuem concentração de cobre superior à 85%, mostram uma morfologia bem distinta dos demais e característica de depósitos NixCuy, ricos em cobre (BASKARAN et al., 2006).

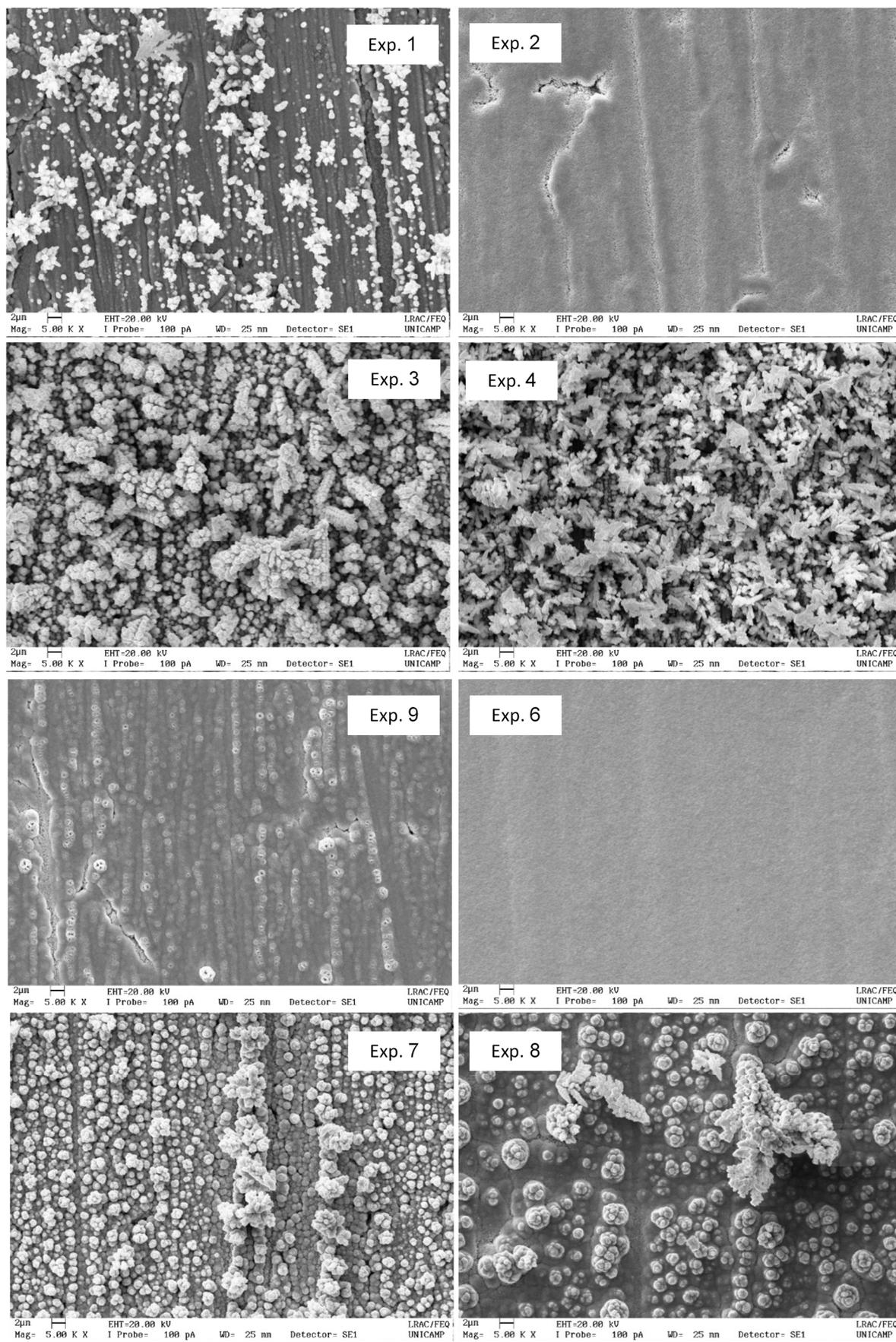


Figura 38 – Micrografias dos revestimentos

A morfologia do revestimento 6 mostrou não só a homogeneidade do material, como também o tamanho do cristal formado. Comparando com o resultado do experimento 8, no qual a diferença foi o aumento da rotação, verificou-se que a redução desse fator contribuiu para o aumento da porcentagem de níquel no revestimento, assim como na diminuição do tamanho do cristalito. Relacionando com o revestimento obtido em banho sintético, relatado nos resultados preliminares, verificou-se um aumento da composição de níquel no revestimento, com redução da rotação catódica.

Observa-se ainda, no revestimento obtido com banho industrial, um leve aumento da homogeneidade com manutenção da eficiência de deposição, o que pode ser explicado pela presença de traços de aditivos utilizados na indústria de folheados, que visam o aumento da homogeneidade e brilho dos depósitos.

A comparação das morfologias está ilustrada na Figura 39.

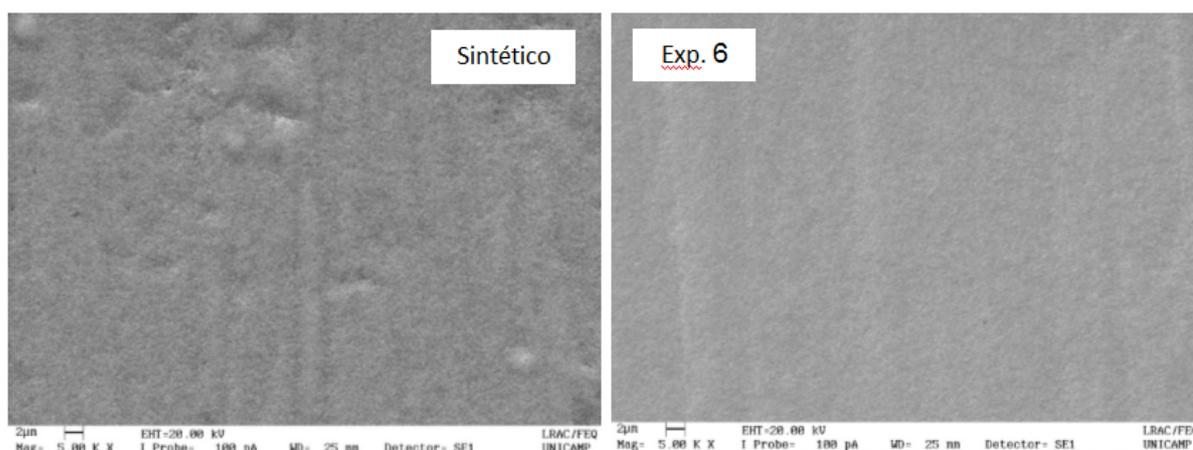


Figura 39 – Micrografias do depósito de composição característica da liga Monel®

5.10.3. CRISTALINIDADE

Os difratogramas dos revestimentos apontam elevada cristalinidade de todos os materiais, independentemente da composição do mesmo. Os resultados também mostram a detecção de cobre puro nos difratogramas devido à camada de revestimento ser muito fina, possibilitando assim a detecção do substrato (MARTINS et al., 2018). A Figura 40 mostra os resultados dos materiais ricos em cobre com porcentagem superior a 60 %, sendo eles os experimentos 3, 4 e 7.

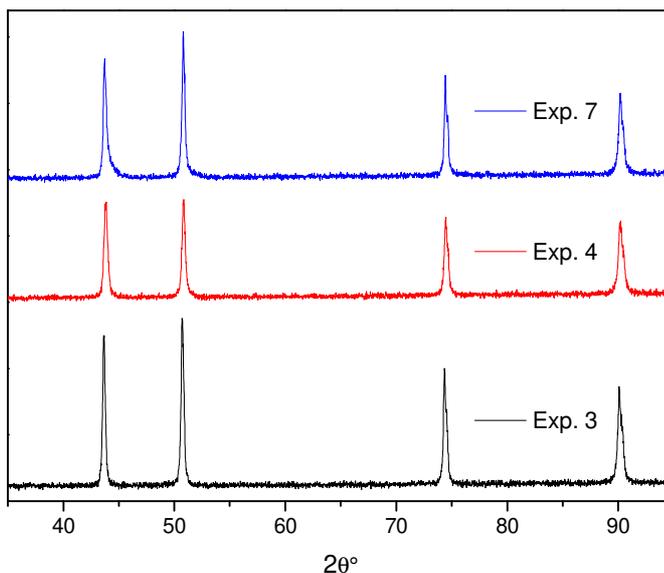


Figura 40 – Difratoogramas dos depósitos com elevada concentração de cobre

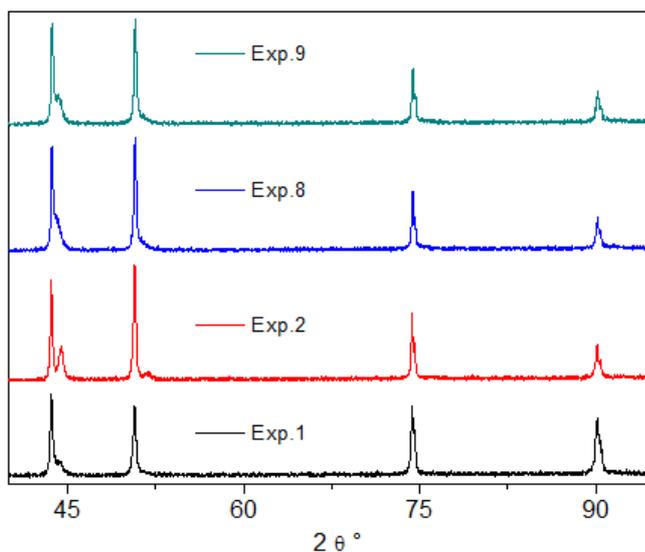


Figura 41 – Difratoogramas dos depósitos contendo cobre e níquel em proporções similares

A Figura 41 apresenta os revestimentos com concentração similar de ambos os metais, sendo possível verificar que, quanto maior a porcentagem de níquel no revestimento, maior o ombro por volta de 44° , ângulo característico da liga NiCu.

Cobre e níquel possuem o mesmo tipo de estrutura cristalina: cúbico de face centrada (CFC) e o diagrama de fase da liga NiCu mostra a completa solubilidade do cobre no níquel no estado sólido e líquido. Este fenômeno é explicado pela similaridade de eletronegatividade, raio atômico e valência desses metais, podendo

um átomo substituir o outro no retículo aleatoriamente e sendo esse tipo de liga denominada substitucional (PACHECO, 2006). Assim, alguns autores apontam que os planos de reflexão (111) e (200) deslocam-se para valores maiores na medida em que a concentração de cobre é reduzida (BASKARAN et al., 2006; THURBER et al., 2016). Para o cobre puro a reflexão do plano (111) é em $43,297^\circ$, para o níquel $44,508^\circ$, enquanto para a liga tipicamente 70-30 NiCu em $43,6^\circ$ (THURBER et al., 2016).

Ressaltando a influência da composição no difratograma, a Figura 42 traz os resultados para os depósitos com composição mais próxima da Monel®, onde se pode verificar um maior deslocamento para valores maiores com a separação dos picos no ângulo de detecção do plano (111). Observa-se, ainda, diferentemente dos demais resultados, o mesmo fenômeno para o plano (200) por volta de 51° .

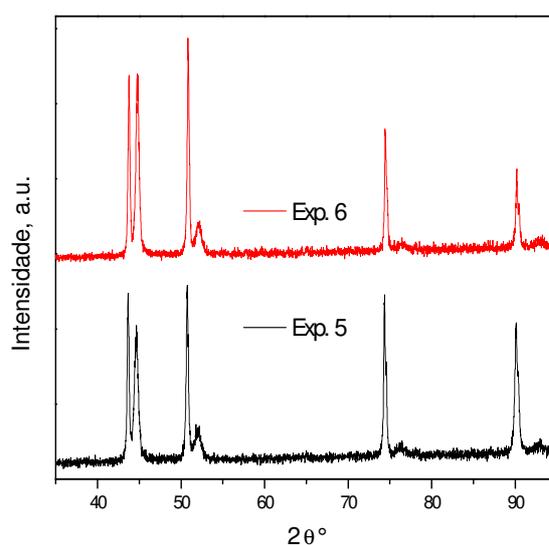


Figura 42 – Difratogramas dos revestimentos 5 e 6 com composição química semelhante à da liga Monel®

Com esses resultados e aplicando a Equação 24, foram calculados os tamanhos de cristalitos (t_c) dos revestimentos obtidos nos experimentos 5, 6 e do Exp. 8 realizado com o banho sintético. Os cálculos foram efetuados utilizando o pico de maior intensidade relativa (111), considerando a constante de proporcionalidade igual a 0,91, e os valores de largura a meia altura (FWHM) foram determinadas por meio do *software* High Score. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Tamanho dos cristalitos

Exp.	C _{Ni} (mol/L)	I (A)	ω (rpm)	t _c (nm)	Cu/(Cu+Ni)
5	0,10	0,60	20	22,05	0,31
6	0,20	0,60	20	24,51	0,21
Sintético (Exp. 01)	0,10	0,60	70	33,91	0,37

Os resultados supracitados corroboram com as análises das micrografias, apontando que os materiais obtidos com composição próxima a Monel® são nanocristalinos. Baskaram e colaboradores obtiveram um valor de 19 nm para ligas NiCu, com razão Cu/(Cu+Ni) de 0,23. Segundo Gailer e Vaughan (1950), metais eletrodepositados são cristalinos por natureza e, dependendo das condições de deposição, podem-se obter grãos pequenos ou grandes. Ressaltam (GAILER e VAUGHAN, 1950) que grãos menores são preferíveis por apresentar maior resistência à corrosão, melhor uniformidade e maior adesão ao substrato, além de serem mais adequados do ponto de vista estético.

5.11. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS DEPÓSITOS

Foram selecionados para o estudo de corrosão os revestimentos que apresentaram fração Cu/ (Cu+Ni) próximos de 0,3 e, portanto, os revestimentos obtidos nos experimentos 01, 02, 05 e 06 dos resultados preliminares, e os experimentos 2, 5 e 6 do planejamento experimental (Tabela 16), os quais serão denominados, neste tópico, de P2, P5 e P6. Essa fração foi escolhida por ser similar à do material Monel®. Além dos revestimentos, para comparação foi realizado o estudo da resistência à corrosão do cobre puro (Cu).

As resistências à corrosão dos revestimentos em NaCl 3,5% m/m foram determinadas por meio de uma série de análises consecutivas e constituída das técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência à polarização linear e extrapolação de Tafel, com o Potencial de Circuito Aberto (OCP) sendo monitorado antes de cada técnica para verificar se a amostra não se deteriorou entre os testes. Os ensaios foram realizados nesta sequência, seguindo a ordem crescente da perturbação em torno do potencial de equilíbrio ($\Delta\eta$ vs OCP), iniciando com $\Delta\eta = 10\text{mV}$ vs OCP da Impedância, seguindo pela RPL com $\Delta\eta = 20\text{mV}$ e finalizando com a extrapolação de Tafel ($\Delta\eta = 250\text{mV}$), a qual deteriorou visivelmente

todas as amostras.

A Tabela 19 apresenta um resumo dos resultados obtidos para os revestimentos selecionados, assim como para o revestimento 6 do planejamento experimental (P6), lixado com lixa d'água grão 1200, após ser submetido à série de ensaios de corrosão, sendo denominado P6 lixado.

Tabela 19 – Resumo dos resultados dos ensaios de corrosão

Exp.	Cu/ (Cu+Ni)	OCP (mV)	R _{imp.} (Kohm. cm ²)	R _{pRPL.} (Kohm. cm ²)	i _{corr} (μA)	R _{pTafel.} (Kohm. cm ²)	E _{corr.} (mV)
Cu	1	-226,01	1,203	3,848	3,752	3,039	-223,49
01	0,37	-172,36	17,62	24,23	0,509	24,52	-159,86
02	0,36	-179,42	5,161	6,057	0,549	23,94	-175,60
05	0,33	-144,84	13,76	5,943	4,001	4,201	-208,12
06	0,37	-105,00	23,762	42,902	0,409	45,47	-106,341
P2	0,46	-167,54	8,609	15,25	0,824	14,36	-155,21
P5	0,21	Variou+	9,933	36,93	0,678	40,74	-79,80
P6	0,21	-172,36	31,733	241,24	0,073	176,9	-172,93
6 lixado	0,20	-187,74	17,761	47,537	--	--	--

Os resultados de OCP representam o potencial do eletrodo constituído do substrato revestido em contato com um dado eletrólito sem ser submetido a qualquer perturbação, sendo relatado na literatura que o aumento do OCP para valores mais positivos expressa uma maior resistência à corrosão do material (SILAIMANI et al., 2015; LOTO, 2018; PORTO, 2018). A Tabela 19 apresenta os valores obtidos pelo monitoramento do potencial dos eletrodos antes da técnica de impedância e apontam, em uma análise inicial, que o revestimento obtido no experimento 6 do planejamento experimental mostra-se como o mais resistivo em meio marinho, assim como ressalta a baixa resistência do cobre puro, inferior a todos revestimentos produzidos e avaliados neste trabalho.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que, independentemente da técnica utilizada para determinação da resistência à polarização (R_p), os revestimentos mais resistivos são os obtidos no experimento 06 dos resultados preliminares e experimento 6 do planejamento experimental (P6). Verifica-se ainda

uma resistência significativamente superior para o P6 em relação ao Exp.06, sendo o P6 obtido com aumento da concentração de níquel (de 0,17 para 0,2 mol/L) e redução da rotação catódica (de 70 para 20 rpm). Como apontado na discussão sobre a composição dos revestimentos, o revestimento P6, além de possuir maior concentração de níquel, é mais homogêneo. Comparando o resultado para o P6 lixado, observa-se uma redução drástica na resistência; porém, mesmo submetido aos ensaios de corrosão e lixado, o material apresenta resistência semelhante ao revestimento 06 obtido nos resultados preliminares.

Outra análise importante é a comparação dos experimentos P5 (70 rpm) e P6 (20 rpm), que diferem pela rotação utilizada e homogeneidade no revestimento, sendo o P6 mais homogêneo que o P5, todavia com composição média semelhante 0,21 Cu/(Cu+Ni). Desta forma, esses resultados ressaltam que: I) a homogeneidade do revestimento é fundamental para seu bom desempenho frente à corrosão, apesar da participação comprovada do níquel na resistência à corrosão, e II) que a baixa rotação é um fator ainda mais decisivo nas propriedades do material, por não só elevar a concentração de níquel, como também a homogeneidade do depósito.

Continuando a avaliação da importância da homogeneidade e focando na análise dos experimentos P2, P5, 02, verificou-se a instabilidade desses materiais pelo monitoramento do OCP entre as técnicas – principalmente para o experimento P5, que variou de -149 para -60mV sem manter constância, e para o experimento 02, pela pequena reprodutibilidade entre os valores de R_p obtidos pelas técnicas de resistência à polarização linear e Tafel, uma vez que é conhecida a reprodutibilidade entre elas (PORTO et al., 2018).

No P5 e no P2, a principal explicação é a baixa homogeneidade e possivelmente a modificação superficial levando à alteração da resistência com o tempo de imersão no meio corrosivo. É importante ressaltar que, quando o material pouco se deteriora durante a análise, o potencial de corrosão é semelhante ao OCP monitorado anteriormente à aplicação das técnicas, conforme apontado pelos experimentos 06 e P6. Para o Exp.02, devido ao óxido superficial não aderente, com o tempo e em contato com o eletrólito, ocorre a modificação da superfície analisada pela remoção de parte do óxido, elevando a resistência à corrosão do revestimento (de 6,06 para 23,94 ohm.cm²).

Os valores de R obtidos pela técnica de impedância correspondem à impedância real, considerando a frequência de 0,1 Hz, e foram determinados desta

forma tendo em vista o elevado ruído detectado para as amostras mais resistivas. Por isso, esses valores não foram denominados de resistência à polarização e diferem dos determinados pelas demais técnicas.

Os resultados dos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica são ilustrados na Figura 43.

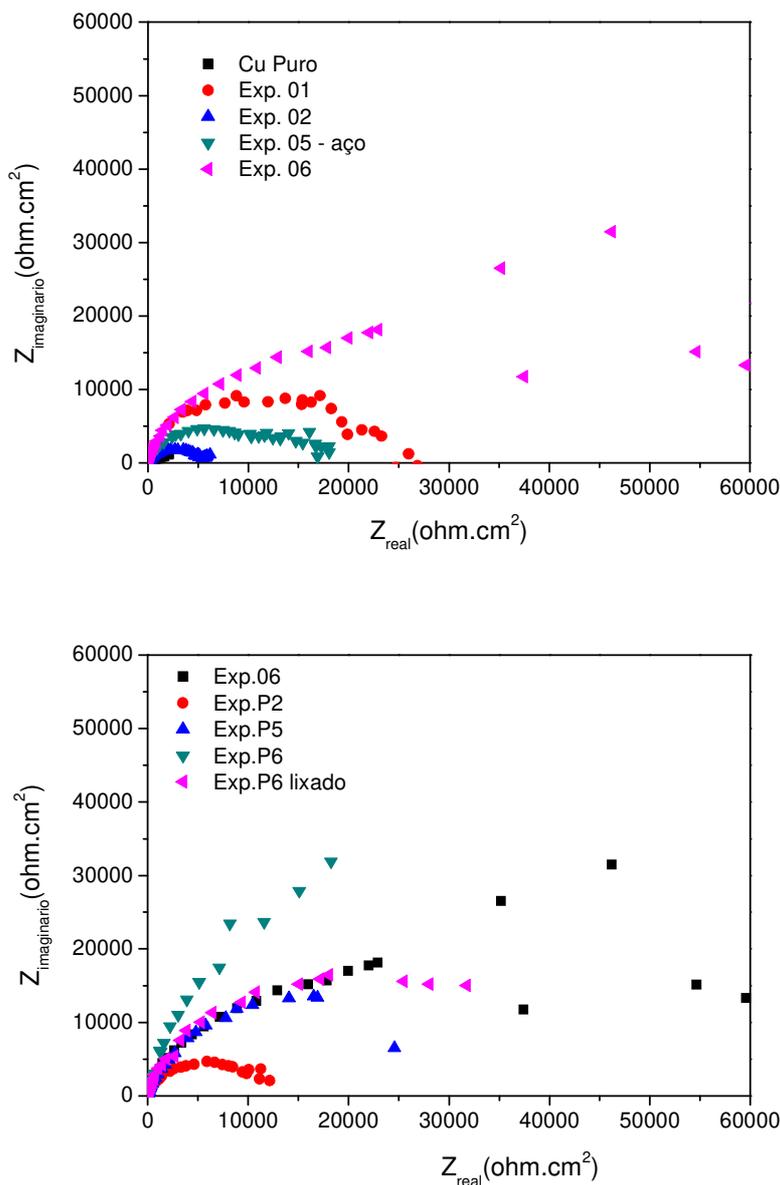


Figura 43 – Resultados de resistência à corrosão por EIS em NaCl 3,5% para os revestimentos 01, 02, 05, 06, P2, P5 e P6

Avaliando os gráficos, apesar dos ruídos, observa-se um comportamento semelhante entre os depósitos, exceto o P6, indicando *loops* capacitivos reduzidos, o que é relatado na literatura por refletir falta de homogeneidade do material com a

elevada frequência representando uma camada mais porosa, enquanto na baixa frequência são apontadas as camadas mais resistentes (GONÇALVES et al., 2001). Observa-se ainda que, conforme apontado pelas demais técnicas, os revestimentos Exp. 06 e P6 apresentam melhor comportamento resistivo. Em relação ao P6, devido a sua elevada resistência, não podem ser inferidas maiores informações na análise efetuada, uma vez que acima de 20 kohm os ruídos aumentaram muito, obtendo-se valores de até 400 kohm.

Para o substrato aço (revestimento 05), depois do ensaio de EIS, observou-se que ocorreu corrosão do material, sendo visualizada uma coloração cobre somente na área submetida ao estudo de corrosão. Esta alteração pode ser confirmada nos ensaios subsequentes, onde foi verificada a alteração do potencial de circuito aberto para valores mais negativos. Além disso, os resultados das medidas sequenciais de RP e Tafel (Tabela 19) apontam que o material continuou se deteriorando, visto que a resistência à corrosão decresceu na análise de Tafel, comparado ao valor obtido na análise de RP. Tal comportamento pode ser explicado pela baixa massa depositada e, conforme apontado pelas micrografias, pelo baixo recobrimento do substrato, permitindo inclusive o contato do eletrólito diretamente com o aço carbono, o qual é conhecido por sua baixa resistência à corrosão em meio salino.

Por fim, foram realizados os experimentos de polarização de Tafel com o objetivo de obter a corrente de corrosão de cada material e maiores informações sobre o processo corrosivo desses revestimentos em ambiente marinho. As curvas de polarização obtidas estão apresentadas na Figura 44. A análise do perfil delas para os revestimentos 06, P2, P5, P6 e P6, após o lixamento, aponta que não há passivação desses revestimentos na faixa de potencial do ensaio.

As curvas foram avaliadas por meio da extrapolação de Tafel para determinação da corrente de corrosão e, de acordo com as equações 15 e 16, foram obtidos os valores de resistência à polarização, que é também denominado resistência à corrosão, tendo em vista a elevada condutividade elétrica e, portanto, desprezível polarização por queda ôhmica. Os resultados de corrente de corrosão obtidos pelas análises das curvas de Tafel confirmam a elevada resistência do revestimento obtido no experimento P6, apontando uma corrente de corrosão de 73 nA. Analisando os valores de resistência à corrosão apresentados na Tabela 19, verifica-se ainda, conforme apontado por Porto et al. (2018), a equivalência das técnicas de RP e Tafel para determinação da resistência à polarização. Porém, ressalta-se que para

materiais que se deterioram facilmente a técnica de RP é mais apropriada por causar menores alterações no material sob análise, como foi observado para o revestimento obtido sobre o substrato aço.

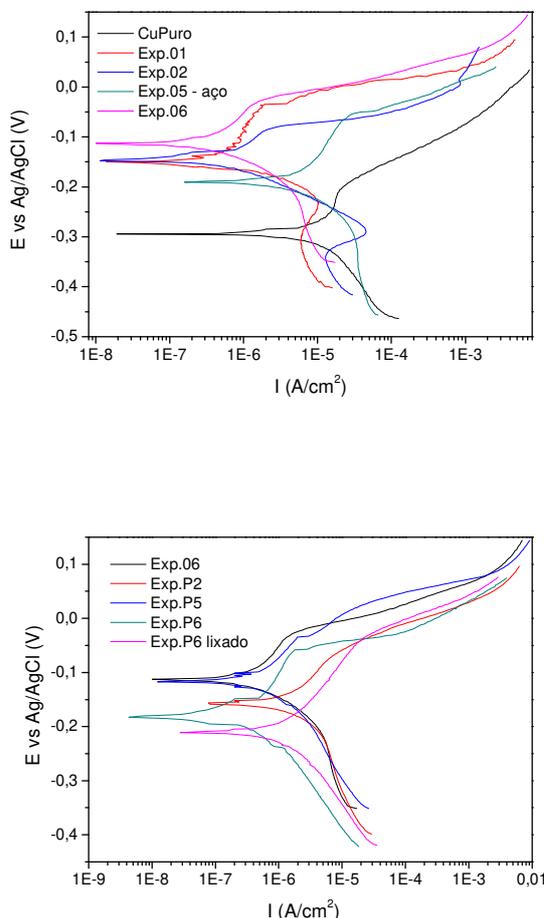


Figura 44 – Curvas de Tafel para os revestimentos obtidos nos experimentos 01, 02, 05, 06, P2, P5 e P6 e cobre puro

Comparados os valores de corrente de corrosão obtidos por extrapolação de Tafel com valores da literatura, os revestimentos 01 e 06 apresentam-se tão ou mais resistentes, e o P6 notavelmente mais resistente, que ligas NiCu com composição similar (PELLICER et al., 2011; SILAIMANI et al., 2015) – mesmo quando comparado a outras ligas conhecidas por sua resistência e contendo níquel, como NiCoW (BALDESSIN et al., 2018).

5.11.1. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS CORROÍDOS

Conforme mencionado durante a apresentação dos dados de resistência à corrosão, a técnica de Tafel provocou deterioração visível nos revestimentos e, por

isso, uma análise por microscopia eletrônica com determinação de composição foi aplicada para compreensão das modificações ocorridas. Os resultados de composição obtidos estão apresentados na Tabela 20 e as micrografias na Figura 45 para os depósitos 06, P2, P5 e P6, antes e após a série de análises de corrosão, e representados, respectivamente, pelas letras **a** e **d**.

Tabela 20 – Composição dos revestimentos $Ni_xCu_yO_z$ após os ensaios de corrosão

Exp.	Composição inicial (%) -a	Composição após corrosão (%) -d	Cu/ (Cu+Ni) a	Cu/ (Cu+Ni) d
06	37Cu / 63Ni	51,86Ni / 45,82Cu / 2,32O	0,37	0,53
P2	54Ni / 46Cu	61,24Ni / 35,68Cu / 3,07O	0,46	0,37
P5	78Ni / 21Cu / 1O	81,55Ni / 13,08Cu / 5,37O	0,21	0,14
P6	79Ni / 21Cu	78,64Ni / 19,28Cu / 2,08O	0,21	0,20

Analisando as composições, observa-se que o P6 foi o revestimento que menos se modificou durante os ensaios e confirma-se a formação de óxido durante este processo. Assim, como conhecido pelos resultados preliminares, os óxidos formados nesses revestimentos são superficiais, possibilitando a remoção com lixamento e a análise da resistência sem o óxido.

Fazendo um paralelo com a elevada resistência à corrosão do P6 lixado, podendo ser comparado ao revestimento 06, conclui-se que, uma vez removido o óxido, como a composição não se alterou significativamente, o material continuou resistente mesmo com a superfície submetida ao lixamento. Este resultado enfatiza que o material P6 obtido com a otimização dos parâmetros do processo é muito resistente à corrosão, apresentando-se como um subproduto comercialmente útil e advindo de efluente.

Entretanto, os demais materiais (06, P2 e P5) tiveram suas composições alteradas em maiores proporções, assim como, avaliando as micrografias de antes e depois, ressalta-se a modificação da morfologia com o destaque de parte do revestimento para os depósitos 06 e P2. Os resultados de composição apontam ainda a oxidação e remoção preferencial do cobre, elevando a proporção de níquel nos materiais após os ensaios. Para o experimento 06, esta tendência não pode ser observada pela baixa homogeneidade, inclusive com proporção Ni:Cu invertida em diferentes regiões, dificultando a comparação considerando médias de composição.

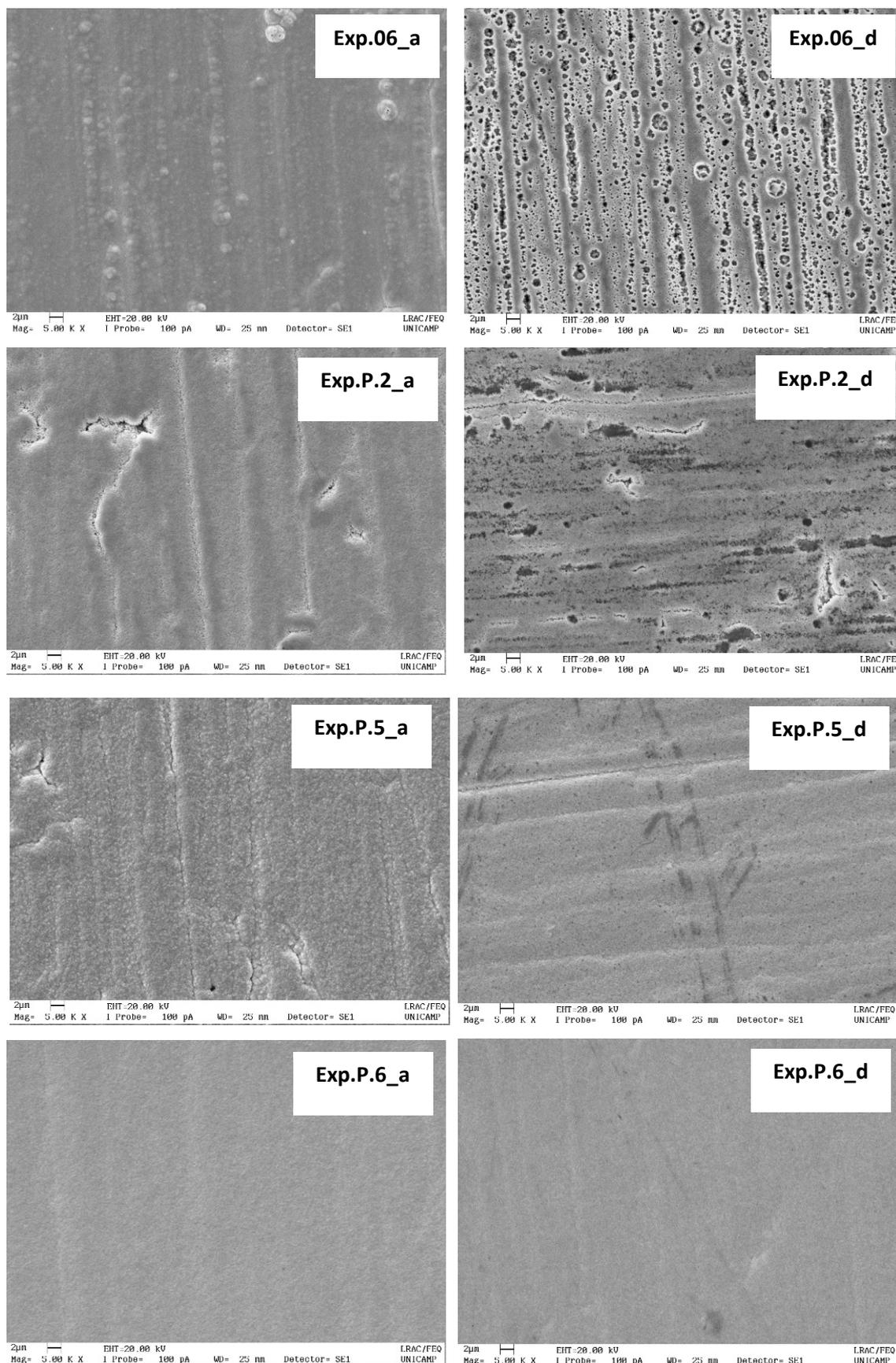


Figura 45 – Micrografia dos revestimentos metálicos obtidos nos experimentos 06, P2, P5 e P6 antes e depois dos ensaios de corrosão

6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Durante o doutorado, Thayane Carpanedo de Moraes Nepel publicou os seguintes artigos dentro do tema do presente trabalho, fruto da parceria com outros pesquisadores do grupo LabPEA. Esses trabalhos envolveram especialmente a eletrodeposição de ligas metálicas, assim como o estudo de corrosão de revestimentos metálicos contendo o metal níquel:

- *The influence of Ni and Co concentration in the electroplating bath on Ni-Co-W alloys properties*, no periódico The Canadian Journal of Chemical Engineering. DOI: 10. 1002/cjce.23076.
- *Influence of current density and W concentration on Co–W alloys used as catalysts in electrodes for Li–O₂ batteries* no periódico Chemical Papers. DOI: 10. 1007/s11696-018-0661-x.

A doutoranda também submeteu dois artigos que estão em processo de revisão, sendo eles: *Metallic copper removal optimization from real wastewater using pulsed electrodeposition*; e *Copper removal kinetics from real electroplating wastewater using pulsed electrodeposition*. Adicionado aos artigos foram apresentados dois trabalhos no congresso internacional IMCCRE 2018, os mesmos apresentados na forma oral e com publicação de resumo expandido:

- *Copper removal kinetics from real electroplating wastewater using pulsed electrodeposition*.
- *Obtaining and characterizing Co-W alloys using nickel foam and steel mesh as substrate*.

7. CONCLUSÃO

Concluiu-se que a temperatura, o método de deposição e a corrente elétrica influenciaram significativamente sobre a eficiência de deposição do cobre e que todos os parâmetros apresentaram influência na porcentagem de remoção de cobre, estabelecendo-se um modelo matemático significativo e preditivo para a porcentagem de remoção. Os depósitos metálicos apresentaram elevada pureza, porém, também foram obtidos revestimentos de óxido de cobre I. Os resultados indicaram ainda que a sinergia entre as variáveis avaliadas e a eletrodeposição pulsada foram essenciais para obtenção de cobre metálico, e que o uso de corrente contínua favoreceu a formação do óxido.

A porcentagem máxima de remoção de cobre de um efluente da indústria de bijuteria foi de 33,59 %, com uma eficiência de deposição de 84,36 % em 30 minutos. Esse ponto ótimo foi obtido utilizando cronoamperometria pulsada, $t_{on} = 1$ ms, 190 mA, 70 rpm, 37 °C e substrato de cobre. O recobrimento desse ponto ótimo foi de cobre metálico e cristalino, com 100 % de pureza. Em 115 min de processo foi possível alcançar uma porcentagem de remoção de 83,87 %.

O estudo do consumo do complexo de cianeto de cobre com o tempo, utilizando os parâmetros otimizados, indicou que na faixa de temperatura de 20 °C a 40 °C, o aumento da temperatura contribuiu para o aumento da remoção do cobre, com formação de cobre metálico de elevada pureza. Nesta faixa de temperatura, o modelo cinético de pseudoprimeira ordem descreveu a velocidade de reação. A partir da caracterização dos depósitos formados por SEM-EDX, FTIR e XPS, o mecanismo proposto para o processo otimizado é o de redução do cobre iônico a cobre metálico, passando por uma etapa de formação e adsorção de cianeto de cobre no substrato. Contrapondo este comportamento, nas temperaturas de 10 °C e 50 °C, observou-se que a reação paralela de formação de óxido de cobre I foi favorecida.

As taxas de deposição, obtidas de acordo com os fenômenos de transferência de massa, mostraram que a rotação catódica influenciou na taxa de deposição real, ressaltando a importância da rotação no processo de deposição do cobre. Na obtenção de revestimentos NiCu, os resultados indicaram que utilizando o efluente foi possível obter um material com composição próxima ao da liga Monel® (70:30 NiCu). Os parâmetros otimizados para deposição de NiCu, considerando composição e eficiência de deposição, foram pH 9, concentração de níquel no banho eletrolítico igual a 0,2 mol/L, corrente elétrica de 600 mA, cronoamperometria pulsada,

$t_{on} = 1$ ms, 20 rpm, 40 °C e substrato de cobre. Os revestimentos NiCu obtidos nessas condições foram homogêneos, nanocristalinos e com elevada resistência à corrosão em NaCl 3,5%, alcançando máximo de 241,24 kOhm.cm² para o ponto otimizado.

As influências estatísticas da concentração de níquel, da corrente elétrica e da rotação do substrato sobre a eficiência de deposição e a composição foram descritas por modelos estatísticos empíricos significativos e preditivos, na faixa de valores trabalhados. A rotação catódica foi o parâmetro que mais influenciou no processo, sendo a redução desse parâmetro essencial não só para as respostas de composição e eficiência, como para a homogeneidade do revestimento obtido, refletindo no aumento da resistência à corrosão.

Os resultados de corrosão apontaram ainda a participação do níquel na resistência à corrosão, assim como destacam a importância da morfologia e homogeneidade do revestimento para seu bom desempenho frente à corrosão.

Como conclusão, esta tese apresenta o uso da técnica de eletrodeposição pulsada rápida para recuperação de cobre da água de enxágue com formação de cobre metálico de elevada pureza e com formação de revestimento metálico anticorrosivo de NiCu.

8. ESTUDOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, são propostos novos caminhos investigativos com os seguintes estudos complementares:

- Otimização da remoção de cobre com formação de óxido de cobre, objetivando máxima remoção e possibilitando atingir os níveis requeridos pelas legislações vigentes.
- Avaliação da combinação de técnicas em séries, como pulsos com modulações diferentes ao longo do tempo de eletrodeposição, a fim de manter a composição de cobre metálico do revestimento com o aumento do tempo de reação.
- Obtenção de NiCu a partir da efluentes industriais contendo, além de cobre, níquel.
- Obtenção de NiCu a partir de efluentes industriais utilizando aço como substrato.
- Resistência à corrosão dos revestimentos NiCu em outros meios corrosivos, tais como meios ácidos e básicos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. R. H. de; CARLOS, I. A.; BARBOSA, L. L.; LIMA-NETO, B. S.; PALLONE, E. M. J. A. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 7, p. 763–773, 2002.

ALPER, M.; KOÇKAR, H.; SAFAK, M.; BAYKUL, C.M. Comparison of Ni-Cu alloy films electrodeposited at low and high pH levels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1–2, p. 15–19, 2008.

ANDRADE, M. L. Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação. Universidade de Viçosa, 2012. 68p. Dissertação (Mestrado).

BACAL, P.; INDYKA, P.; STOJEK, Z.; DOTEN, M. Unusual example of induced codeposition of tungsten. Galvanic formation of Cu-W alloy. **Electrochemistry Communications**, v. 54, p. 28–31, 2015.

BACAL, P.; STOJEK, Z.; DONTEN, M. Optimization of CuW alloy electrodeposition towards high-tungsten content. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 11, p. 3143–3150, 2016.

BALDESSIN, C. F.; NEPEL, T. C. DE M.; DE ALMEIDA NETO, A. F. The influence of Ni and Co concentration in the electroplating bath on Ni-Co-W alloys properties. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, p. 1284–1289, 2018.

BALINTOVA, M.; PETRILAKOVA, A. Study of pH Influence on Selective Precipitation of Heavy Metals from Acid Mine Drainage. In: 14th International Conference on Progress Integration, Modelling and Optimisation for Energy, 2011, p. 345-350.

BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 2007, 184 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2011.

BASKARAN, I.; SANKARA N. T. S. N.; STEPHEN, A. Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties. **Materials Letters**, v. 60, n. 16, p. 1990–1995, 2006.

BELTOWSKA-LEHMAN, E. Kinetics of induced electrodeposition of alloys containing Mo from citrate solutions. **Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics**, v. 5, n. 11, p. 3514–3517, 2008.

BENNETT, L. H.; SWARTZENDRUBER, L. J.; ETTEDGUI, H.; ATZMONY, U. Magnetic viscosity in Ni/Cu compositionally modulated alloys. **Journal of applied Physics**, v. 67, n.9, p.4904-4906, 1990.

BENVENUTI, T.; RODRIGUES, M. A. S.; ARENZON, A.; BERNARDES, A. M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Toxicity effects of nickel electroplating effluents treated by photoelectrooxidation in the industries of the Sinos River Basin. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, p. 17–24, 2015.

BIESINGER, M. C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. **Surface and Interface Analysis**, v. 49, p. 1325–1334, 2017.

BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys: PRINCIPLES and PRATICE**. 1963, p.714.

BURCU A.; ULGUDUR, N.; ERDOGAN, M.; IMAMOGLU, I. Comparison of Structural Properties of Copper Deposits from Sulfate and Pyrophosphate Electrolytes. **ECS Transactions**, v. 32, n. 58, p. 105–113, 2014.

CALLEJA, P.; ESTEVE, J.; COJOCARU, P.; MAGAGNIN, L.; VALLÉS, E.; GÓMEZ, E. Developing plating baths for the production of reflective Ni-Cu films. **Electrochimica Acta**, v. 62, p. 381–389, 2012.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais**. 8º ed. Rio de Janeiro: RJ: LTC, 2012.

CHENG, S. C; GATTRELL, M.; GUENA, T.; MACDOUGALL, B. The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 20, p. 3245–3256, 2002.

CHEN, P. J.; LIM, L. L. Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method. **Chemosphere**, v.60, n. 10, p.1384-1392.

CHERKAOUI, M.; CHASSAING, E.; VU QUANG, K. Pulse plating of Ni-Cu alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 34, n. 3, p. 243–252, 1988.

CHEW, S. C.; TAN, C. P.; NYAM, K. L. Optimization of degumming parameters in chemical refining process to reduce phosphorus contents in kenaf seed oil. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 379–385, 2017.

CHIANG, K. T.; CHANG, F. P.; TSAI, D. C. Modeling and analysis of the rapidly resolidified layer of SG cast iron in the EDM process through the response surface methodology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 182, n. 1–3, p. 525–533, 2007.

DANTE, R. C.; SÁNCHEZ-ARÉVALO, F. M.; CHAMORRO-POSADA, P.; VÁZQUEZ-CABO, J.; HUERTA, L. LARTUNDO-ROJAS, L.; SANTOYO, J.; SOLORZA-FERIA, O.; DIAZ-BARRIOS, A.; ZOLTAN, T. VALENZUELA, T.; MUÑOZ-BISESTI, F. Javier, F. Synthesis and characterization of Cu-doped polymeric carbon nitride. **Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures**, v.24, n.3, p.171-180, 2015.

DONTEN, M.; STOJEK, Z. Pulse electroplating of rich-in-tungsten thin layers of amorphous Co-W alloys. **Plating**, v. 26, p. 665–672, 1996.

DONTEN, M. X.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study. **Electrochimica Acta**, v.

45, n. 20, p. 3389–3396, 2000.

DUDEK, D. A.; FEDKIW, P. S. Electrodeposition of copper from cuprous cyanide electrolyte I. Current distribution on a stationary disk. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 474, p. 16–30, 1999.

DUTRA, A. J. B.; ROCHA, G. P. Da; POMBO, F. R. Recuperação de cobre eletrolítico a partir de solução gasta de cubas de eletrodeposição em meio cianídrico. **Matéria**, v. 12, p. 237–244, 2007.

DUTRA, F. R. P.; POMBO, A. J. B. Copper Removal from Diluted Cyanide Wastewater by Electrolysis. **Environmental science & technology**, v. 32, n. 2, p. 52–59, 2013.

EL-OKAZY, M. A.; ZEWAİL, T. M.; FARAG, H. A. M. Recovery of copper from spent catalyst using acid leaching followed by electrodeposition on square rotating cylinder. **Alexandria Engineering Journal**, v. 57, n. 4, p. 3117–3126, 2018.

FAZAL, M. A.; SUHAILA, N. R.; HASEEB, A. S. M. A.; RUBAIEE, S.; AL-ZAHRANI. Influence of copper on the instability and corrosiveness of palm biodiesel and its blends: An assessment on biodiesel sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1407–1414, 2018.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 4a. ed. Westford, Massachussettes: Prentice Hall PTR, 1999.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.

GAILER, J. W.; VAUGHAN, E. J. **Protective coatings for metals**. London: Griffin, Charles Limited, & Company, 1950.

GENTIL, V. **Corrosão**. 7° ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GHAFFERI, Z.; SHARAFI, S.; BAHROLOLOOM, M. E. Effect of current density and bath composition on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited FeCoW alloy. **Applied Surface Science**, 2015.

GHOSH, S. K.; GROVER, A. K.; DEY, G. K.; TOTLANI, M. K. Nanocrystalline Ni–Cu alloy plating by pulse electrolysis. **Surface and Coatings Technology**, v. 126, n. 1, p. 48–63, 2000.

GONÇALVES, R. S.; AZAMBUJA, D. S.; LUCHO, A. M. S.; RECHE, M. P.; SCHIMIDT, A. M. Electrochemical Studies of Copper, Nickel and a Cu55/Ni45 Alloy in Aqueous Sodium Acetate. **Materials Research**, v. 4, n.2, p.97-101, 2001.

HOFSETH, C. S. Rotating Ring-Disk Electrode Studies of Cyanocuprous Ion Oxidation on Platinum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, n. 8, p. 2321, 1991.

KAZIMIERCZAK, H.; HARA, A.; BIGOS, A.; OZGA, P. Electrodeposition of Zn-Mn-Mo layers from citrate-based aqueous electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 202, p. 110–121, 2016.

KYLE, J. H.; HEFTER, G. A critical review of the thermodynamics of hydrogen cyanide and copper(I)-cyanide complexes in aqueous solution. **Hydrometallurgy**, v. 154, p. 78–87, 2015.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: Current penetration within the cathode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 1, p. 61–70, 2000.

LI, Y.; ZENG, X.; LIU, Z.; YAN, S.; HU, Z.; NI, Y. Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 91–95, 2003.

LOTO, R. T. Investigation of the Localized Corrosion Resistance of 4044 Aluminum Alloy in Acid Chloride and Neutral Chloride Solutions. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, p. 1–7, 2018.

LU, J.; DREISINGER, D. B.; COOPER, W. C. Copper electrowinning from dilute cyanide solution in a membrane cell using graphite felt. **Hydrometallurgy**, v. 64, n. 1, p. 1–11, 2002a.

LU, J.; DREISINGER, D. B.; COOPER, W. C. Thermodynamics of the aqueous copper – cyanide system. **Hydrometallurgy**, v. 66, p. 23–36, 2002b.

MACHADO, R. M.; MONTEGGIA, L. O.; ARENZON, A.; CURIA, A. C. Assessment of the toxicity of wastewater from the metalworking industry treated using a conventional physico-chemical process. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 6, 2016.

MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 522–528, 2002.

MARRO, J. B.; DARROUDI, T.; OKORO, C. A.; OBENG, Y. S.; RICHARSON, K. C. The influence of pulse plating frequency and duty cycle on the microstructure and stress state of electroplated copper films. **Thin Solid Films**, v. 621, p. 91–97, 2017.

MARTÍN-LARA, M. A.; BLÁZQUEZ, G.; TRUJILLO, M. C.; PÉREZ, A.; CALERO, M. New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 120–129, 2014.

MARTINS, J. C.; NEPEL, T. C. de M.; ALMEIDA NETO, A. F. de. Influence of current density and W concentration on Co – W alloys used as catalysts in electrodes for Li – O₂ batteries. **Chemical Papers**, p., 2018.

MCGEOUGH, K. L.; KALIN, R. M.; MYLES, P. Carbon Disulfide Removal by Zero Valent Iron. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 13, p. 4607–4612, 2007.

NEPEL, T. C. D. M.; VIEIRA, M. G. A.; NETO, A. F. D. A. Copper removal kinetics from real electroplating wastewater using pulsed electrodeposition. In International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE), 2018, p. 13–14.

OGWADA, A. D.; SPARKS, L. D. A Critical Evaluation on the Use of Kinetics for Determining Thermodynamics of Ion Exchange in Soils¹. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, n.2, p.300-305, 1986.

PACHECO, L. C. M. Eletrodeposição de CuNi em Meio de Sulfato. Uma Nova Abordagem. Universidade Federal do Ceará, 2006, 110p. Dissertação (Mestrado)

PARDO, A.; MERINO, M. C.; OTERO, E.; LÓPEZ, M. D.; M'HICH, A. Influence of Cr additions on corrosion resistance of Fe- and Co-based metallic glasses and nanocrystals in H₂SO₄. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 30–31, p. 3179–3190, 2006.

PECEQUILO, C. V.; PANOSSIAN, Z. Study of copper electrodeposition mechanism from a strike alkaline bath prepared with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid through cyclic voltammetry technique. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3870–3875, 2010.

PELLICER, E.; VAREA, A.; PANÉ, S.; SIVARAMAN, K. M.; NELSON, B. J.; SURINACH, S.; BARÓ, M. D.; SORT, J. A comparison between fine-grained and nanocrystalline electrodeposited Cu-Ni films. Insights on mechanical and corrosion performance. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 5285–5293, 2011.

PENG, C.; LIU, Y.; BI, J.; XU, H.; AHMED, A. S. Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 3, p. 814–820, 2011.

PEREIRA, F. V.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 856–863, 2010.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. 2a ed. ed. London: Chapman & Hall, 1990.

POPESCU, A.-M. J.; CONSTANTIN, V.; OLTEANU, M.; DEMIDENKO, O.; YANUSHKEVICH, K. Obtaining and Structural Characterization of the Electrodeposited Metallic Copper from Ionic Liquids . **Revista de Chimie**, v. 62, n. 6, p. 626–632, 2011.

PORTO, M. B. Orimização do processo de eletrodeposição e caracterização físico-química das ligas metálicas de Fe-W, Ni-W e Co-W. Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). 2016, 89p. Dissertação (Mestrado)

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

PORTO, M. B. ; NEPEL, T. C. de M.; ALMEIDA NETO, A. F. de. Estudo comparativo entre a extrapolação das retas de tafel e a resistência à polarização linear na determinação da resistência à corrosão da liga Ni-W. In: Cbecimat, 2018.

RAJASEKARAN, N.; MOHAN, S. Preparation, corrosion and structural properties of

Cu-Ni multilayers from sulphate/citrate bath. **Corrosion Science**, v. 51, n. 9, p. 2139–2143, 2009.

REYES CRUZ, V.; ORPEZA, M. T.; GONZÁLEZ, I.; PONCE-DE-LÉON, C. Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions. **Hydrometallurgy**, v. 65, p. 187–203, 2002.

RODRIGUES, MARIA ISABEL ; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. Campinas: Editora Cárita, 2014, p. 357.

ROMANKOV, S.; PARK, Y. C.; KOMAROV, S. V. Formation of composite CuW/Ni layers on ceramic substrates under shot impact treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 689, p. 777–786, 2016.

RUNGER, G. C.; MONTGOMERY, D. C. **Applied statistics and probability for engineers**. 3. ed. USA: John Wiley and Sons, Inc., 2002.

SADEGHI, M.; YEKTA, S.; GHAEDI, H.; BABANEZHAD, E. Effective removal of radioactive ^{90}Sr by CuO NPs/Ag-clinoptilolite zeolite composite adsorbent from water sample: isotherm, kinetic and thermodynamic reactions study. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 315–331, 2016.

SALLES, F. J.; SATO, A. P. S.; LUZ, M. S.; FÁVARO, D. I. T.; FERREIRA, F. J.; PAGANINI, W. da S.; OLYMPIO, K. P. K. The environmental impact of informal and home productive arrangement in the jewelry and fashion jewelry chain on sanitary sewer system. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–13, 2018.

SANDOVAL-JABALERA, R.; CAMPO, E. A-D.; CHACÓN-NAVA, J. G.; TAMAYO, J. M.; MENDONZA-MORA, J. L.; MARTÍNEZ-VILLAFANE, A. Corrosion behavior of engineering alloys in synthetic wastewater. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 15, n. 1, p. 53–58, 2006.

SANTANA, R. A. C. da; COSTA, E. A. da; DANTAS, A. M.; SANTOS, J. E. L.; SILVA, L. G. da.; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 3, p. 148–154, 2013.

SANTOS, M. S.; YAMANAKA, H. T.; PACHECO, C. E. M. Bijuterias, CETESB. In: CETESB ed. 2005, p. 54.

SEILER, H. G. SIGEL, H. SIGEL, A. (eds). **Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988.

SIBILIA, J. P. A. **A guide to materials characterization and chemical analysis**. New York: Publishers, VCH, 1988.

SILAIMANI, S. M.; VIVEKANANDAN, G.; VEERAMANI, P. Nano-nickel–copper alloy deposit for improved corrosion resistance in marine environment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 7, p. 2299–2306, 2015.

SILVA, S. C. Estudo da influência de parâmetros operacionais na eletrodeposição de ligas Zn-Ni. Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), 2017, p. 110. Dissertação (Mestrado)

SINGH, V. B.; GUPTA, A. The electrochemical corrosion and passivation behaviour of Monel (400) in concentrated acids and their mixtures. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 6, p. 1433–1442, 2001.

SKOOG, S. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006, 999p.

SOUTO, R. M.; RICCI, F.; SZPYRKOWICZ, L.; RODRÍGUEZ, J. L.; PASTOR, E. FTIR Characterization of Surface Interactions of Cyanide and Copper Cyanide with a Platinum Electrode in Alkaline Solution. **The journal of physical chemistry**, v. 115, p. 3671–3677, 2011.

SRINIVAS, P.; HAMANN, S.; WAMBACH, M.; KIESCHNICK, M.; LUDWIG, A.; DEY, S. R. Development of Ni-Cu materials library by using combinatorial pulsed electrodeposition. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 66, n. 4, p. 429–432, 2013.

SRINIVAS, P.; HAMANN, S.; WAMBACH, M.; LUDWIG, A.; DEY, S. R. Fabrication of a Ni-Cu Thin Film Material Library Using Pulsed Electrodeposition. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 10, p. D504–D509, 2014.

Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM G59, 2013, 4p.

Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. ASTM G106, 2010, 11p.

SUNDUS, F.; FAZAL, M. A.; MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 399–412, 2017.

SZPYRKOWICZ, L.; ZILIO-GRANDI, F.; KAUL, S. N.; POLCARO, A. M. Copper electrodeposition and oxidation of complex cyanide from wastewater in an electrochemical reactor with a Ti/Pt anode. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 7, p. 2132–2139, 2000.

SZPYRKOWICZ, L.; KELSALL, G. H.; SOUTO, R. M.; RICCI, F.; KAUL, S. N. Hydrodynamic effects on the performance of an electrochemical reactor for destruction of copper cyanide. Part 2 - Reactor kinetics and current efficiencies. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 2, p. 535–543, 2005a.

SZPYRKOWICZ, L.; RICCI, F.; MONTEMOR, F. M.; SOUTO, R. M. Characterization of the catalytic films formed on stainless steel anodes employed for the electrochemical treatment of cuprocyanide wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n. 1–3, p. 145–152, 2005b.

THURBER, C. R.; AHMAD, A. H.; SANDERS, S. F.; AL-SHENAWA, A.; D'SOUZA, N.; MOHAMED, A. M. A.; GOLDEN, T. D. Electrodeposition of 70-30 Cu e Ni

nanocomposite coatings for enhanced mechanical and corrosion properties. **Current Applied Physics**, v. 16, p. 387-396, 2016.

TICIANELLI, EDSON A; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. São Paulo: Edusp, 2005, p.217.

TOBIAS, C. W.; EISENBERG, M.; WILKE, C.R. Diffusion and convection in electrolysis - a Theoretical review. **Electrochemistry of ionic crystals**, v. 99, n. 12, p. 359-365, 1952.

TOUZÉ, E.; COUGNON, C. Study of the air-formed oxide layer at the copper surface and its impact on the copper corrosion in an aggressive chloride medium. **Electrochimica Acta**, v. 262, p. 206-213, 2018.

TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; DONTEN, M.; SORT, J.; PELLICER, E.; PODLAHA-MURPHY, E. J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 6, p. 491-520, 2012.

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

VOLANTI, D. P. Morfologias de óxido de cobre (II) na mesoescala: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol. Universidade Estadual Paulista, 2011, 137 p. Tese (Doutorado).

WANG, G.; SUI, Y.; ZHANG, M.; DU, F.; ZOU, B. Ag ion kinetically tailored surface and interface engineering of Cu₂O nanocrystals to modulate the Li-ion battery performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 774, p. 668-676, 2018.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. L. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**. 5a. ed. Jhon Wiley and Sons, 2007.

WOLYNEC, S. **Técnica Eletroquímicas em Corrosão**. 1. ed. São Paulo: Edusp, 2013, p. 166.

WU, W.; ZHAO, W.; WU, Y.; ZHOU, C.; LI, L.; LIU, Z.; DONG, J.; ZHOU, K. Antibacterial behaviors of Cu₂O particles with controllable morphologies in acrylic coatings. **Applied Surface Science**, v. 465, n. August 2018, p. 279-287, 2019.

YANG, Y.; LI, Y.; PRITZKER, M. Control of Cu₂O Film Morphology Using Potentiostatic Pulsed Electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 213, p. 225-235, 2016.

YU, X.; KOU, S.; ZHANG, J.; TANG, X.; YANG, Q.; YAO, B. Preparation and characterization of Cu₂O nano-particles and their photocatalytic degradation of fluroxypyr. **Environmental Technology**, v.39, n.22, p. 2967-2976, 2017.

YUAN-HUI, L.; GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 38, n. 5, p. 703-714, 1974.