



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

MARIANA BORGES PORTO

REMOÇÃO DE NÍQUEL DE BANHOS DESATIVADOS DA GALVANOPLASTIA
POR MEIO DE CODEPOSIÇÃO INDUZIDA PARA FORMAÇÃO DE LIGAS
METÁLICAS DE Ni-W RESISTENTES À CORROSÃO.

CAMPINAS

2020

MARIANA BORGES PORTO

REMOÇÃO DE NÍQUEL DE BANHOS DESATIVADOS DA GALVANOPLASTIA
POR MEIO DE CODEPOSIÇÃO INDUZIDA PARA FORMAÇÃO DE LIGAS
METÁLICAS DE Ni-W RESISTENTES À CORROSÃO.

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

Orientador: Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELA ALUNA MARIANA BORGES
PORTO, E ORIENTADA PELO PROF.
DR. AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE
ALMEIDA NETO.

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P838r Porto, Borges Mariana, 1991-
Remoção de níquel de banhos desativados da galvanoplastia por meio de codeposição induzida para formação de ligas metálicas de Ni-W resistentes à corrosão. / Mariana Borges Porto. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

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

1. Ligas (Metalurgia). 2. Eletroquímica. 3. Materiais resistentes a corrosão. 4. Ligas de níquel. 5. Eletrodeposição. 6. Eletrodeposição de ligas (Metalurgia). I. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Nickel removal bath disabled from galvanoplasty through induced codeposition for forming corrosion- resistant NI-W metal alloys

Palavras-chave em inglês:

Alloys (Metallurgy)

Electrochemistry

Corrosion resistant materials

Nickel alloys

Electroplating

Electrodeposition of alloys (Metallurgy)

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Adriano Luiz Tonetti

Roniérik pioli Vieira

Carlos Alberto Siviero Filho

Onelia Aparecida Andreo dos Santos

Data de defesa: 31-08-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9285-2803>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4041213146395663>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Defesa de Tese de Doutorado defendida por MARIANA BORGES PORTO, aprovada em 31 de agosto de 2020, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Ambrosio Florêncio de Almeida Neto - Presidente e Orientador
(FEQ / UNICAMP)
Videoconferência

Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti
(FEC / UNICAMP)
Videoconferência

Prof. Dr. Roniérik Pioli Vieira
(FEQ / UNICAMP)
Videoconferência

Dra. Onelia Aparecida Andreo dos Santos
(Universidade Estadual de Maringá) / UEM
Videoconferência

Dr. Carlos Alberto Siviero Filho
Supercromo Beneficiamento de Metais Ltda
Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

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

Dou graças à Deus por me fortalecer a cada obstáculo dessa jornada.

Ao orientador Ambrósio Florêncio de Almeida Neto que sobremaneira contribuiu com o meu amadurecimento profissional e pessoal.

Ao meu parceiro Caio por todo amor e apoio.

À minha família pela estrutura emocional, principalmente minha mãe Fatima a maior incentivadora nessa caminhada.

Às minhas amigas (os) do grupo LabPEA, pelo companheirismo e pelas discussões sobre ciência e vida. Dentre eles destaco Daniella, Thayane e Letícia Cremasco, amigas que ultrapassaram a amizade do trabalho e levo-as comigo para a vida.

Às indústrias de folheados que mostraram disponíveis a fornecer informações e materiais para a minha pesquisa.

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

RESUMO

Os revestimentos metálicos são muito utilizados em diversos objetos com finalidade decorativa ou de prevenção da corrosão. Com isso, as empresas de galvanoplastia contribuem sobremaneira com lançamentos de efluentes, nos recursos hídricos, com alta concentração de metais tóxicos. A precipitação química é uma prática convencional utilizada por essas empresas para o tratamento dos efluentes, porém tal método necessita de grandes quantidades de reagentes químicos, que ao final do processo geram lamas residuais, devendo ser dispostas em aterros especiais, transferindo desta forma o problema da fase líquida para a fase sólida. A proposta deste trabalho foi estudar a eletrodeposição como uma opção para o tratamento de um efluente contendo níquel iônico. Os ensaios de eletrodeposição foram realizados utilizando um efluente fornecido por uma empresa galvânica de joias constituída na sua forma original por sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico. Além de remover íons de níquel do efluente o trabalho tem como objetivo obter ligas de Ni-W resistentes à corrosão. A concentração de níquel removido do efluente foi quantificada por espectroscopia ultravioleta-visível (UV- VIS) indicando remoção de $35,6 \pm 12,3 \%$. Os padrões de Difração de Raios X (DRX) mostraram a cristalinidade dos depósitos, o microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado à técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), determinou a homogeneidade e a composição com 76Ni /24W para a liga com melhor desempenho. Além disso, testes de resistência à corrosão (Rp) por polarização linear e impedância eletroquímica indicaram um valor de Rp de 29199 ohm.m².

ABSTRACT

Metal coatings are widely used on various objects for decorative purposes or to prevent corrosion. As a result, electroplating companies contribute greatly to the discharge of effluents, in water resources, with a high concentration of toxic metals. Chemical precipitation is a conventional practice used by these companies for the treatment of effluents, however such method requires large amounts of chemical reagents, which at the end of the process generate residual sludge, and must be disposed of in special landfills, thus transferring the problem of liquid phase to the solid phase. The purpose of this work was to study electrodeposition as an option for the treatment of an effluent containing ionic nickel. The electrodeposition tests were performed using an effluent supplied by a galvanic jewelry company constituted in its original form by nickel sulfate, nickel chloride and boric acid. In addition to removing nickel ions from the effluent, the work aims to obtain corrosion resistant Ni-W alloys. The concentration of nickel removed from the effluent was quantified by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS) indicating removal of $35.6 \pm 12.3\%$. The X-Ray Diffraction (XRD) patterns showed the crystallinity of the deposits, the scanning electron microscope (SEM), coupled with the energy dispersion X-ray spectroscopy (EDX) technique, determined the homogeneity and composition with 76Ni / 24W for the best performing alloy. In addition, corrosion resistance tests (R_p) by linear polarization and electrochemical impedance indicated a R_p value of 29199 ohm.m².

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Normas para lançamento de efluentes tratados em mg/L conforme Artigos 18 e 19A do Decreto 8468 de 08 de setembro de 1976.....	40
Tabela 2. Valores reais e codificados das variáveis do planejamento experimental 2 ³ para liga de Ni –W.....	64
Tabela 3. Composição do efluente.	70
Tabela 4. Propriedades específicas do banho eletrolítico e das ligas eletrodepositadas.	71
Tabela 5. Resultados de rendimento faradaico e remoção obtidos no planejamento 2 ³	75
Tabela 6. Tabela ANOVA dos resultados do rendimento faradaico do planejamento.....	78
Tabela 7. Tabela ANOVA dos resultados da porcentagem de remoção do planejamento...	78
Tabela 8. Resultados de rendimento faradaico, porcentagens de remoção e composição química dos recobrimentos contendo Ni.	80
Tabela 9. Resultados da corrente de corrosão e resistência obtidos com a extrapolação de Tafel em meio corrosivo NaCl para ligas de revestimento Ni-W.	89
Tabela 10. Parâmetros de simulação obtidos usando software Spectrum Analyzer.	91
Tabela 11. Ajuste o coeficiente de determinação R ²	93
Tabela 12. Quantidade de massa (g) eletrodepositada e a porcentagem de remoção de níquel para cada ensaio.....	94
Tabela 13. Resultados da contribuição da hidrodinâmica na taxa de deposição.	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da abordagem da Tese.....	30
Figura 2. Esquema de um banho eletrolítico da indústria de folheados.....	34
Figura 3. Esquema das etapas de eletrodeposição da indústria de folheados.....	35
Figura 4. Trajetória para formação de um revestimento no processo de eletrodeposição....	43
Figura 5. Sistema de eletrodeposição.....	45
Figura 6. Curva de polarização (Adaptado de Domingues, 2010).....	54
Figura 7. Diagrama de Nyquist para o sistema metal/eletrólito. (Adaptado de Wolyneç, 2013).....	56
Figura 8. Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito. (Adaptado de Wolyneç 2013).....	57
Figura 9. Corte do eletrodo de cobre com haste de 4 mm x 3 cm.....	59
Figura 10. Substratos de cobre antes e depois dos tratamentos mecânico e químico.....	60
Figura 11. Representação esquemática da célula eletrolítica.....	62
Figura 12. Esquema da célula de corrosão.....	67
Figura 13. Imagens da eletrodeposição do efluente de níquel a) sem diluição b) com 75% de resíduo c) com 50% de resíduo d) com 25% de resíduo.....	72
Figura 14. Solução do efluente evidenciando a remoção de níquel.....	73
Figura 15. Diagrama das espécies de Ni obtido pelos softwares Hydra e Medusa.....	74
Figura 16. a) Contadores de resposta para a variável concentração de Na_2WO_4 e temperatura; b) Probabilidade normal versus resíduo.....	77
Figura 17. a) Gráfico de Pareto considerando a resposta do rendimento faradaico. (b) Gráfico de Pareto considerando a resposta da remoção de Ni.....	78
Figura 18. Superfícies de respostas ilustrando a influência das variáveis.....	80
Figura 19. Micrografias ampliadas 10 μm do Experimento 2 e do Experimento 8.....	82
Figura 20. Difratomogramas dos Experimentos 2 e 8.....	82
Figura 21. Micrografias ampliadas 10 μm e difratogramas do Experimento 1 e do Experimento 10.....	84
Figura 22. Difratomogramas dos Experimentos 3, 4, 5 e 7.....	85
Figura 23. Micrografias ampliadas 10 μm dos Experimentos 3 e do Experimento 4.....	86
Figura 24. Micrografias ampliadas 10 μm do Experimento 5 e do Experimento 7.....	87
Figura 25. Inclinações de Tafel para as ligas de Ni-W obtidas em meio corrosivo NaCl 0,1 mol / L.....	88

Figura 26. Diagramas de Nyquist para ligas de NiW, obtidos em meio corrosivo NaCl e circuito elétrico equivalente.....	90
Figura 27. Curvas de remoção de Níquel obtidas nos estudos cinéticos.....	91
Figura 28. Ajuste das curvas cinéticas dos Experimentos 2, 3 e 4, 5, 6 e 7.	92
Figura 29. Ajuste das curvas cinéticas dos Experimentos 1, 8 e 9.	93

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
Introdução, Motivação à pesquisa, Objetivos e Estrutura do Texto	14
1. Introdução	15
1.1. Motivação à pesquisa	16
1.2. Objetivos	16
1.3. Estrutura do texto	17
CAPÍTULO 2	20
Revisão bibliográfica	20
2. Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura	21
2.1. Processos galvanoplásticos – Breve histórico.....	21
2.2. Indústrias de folheados	24
2.3. Processos da indústria de folheados	24
2.3.1. <i>Pré-tratamento</i>	24
2.3.2. <i>Banho de cobre alcalino e cobre ácido</i>	25
2.3.3. <i>Banho de níquel</i>	26
2.3.4. <i>Metais nobres</i>	27
2.3.5. <i>Sistemas convencionais de tratamento de efluente de galvanoplastia</i>	27
2.3.6. <i>Remoções por eletrodeposição</i>	29
2.4. Eletrodeposição.....	30
2.5. Influência da rotação na taxa de deposição	32
2.6. Cinética do processo	32
2.6.1 <i>Reação reversível de primeira ordem</i>	34
2.6.2 <i>Modelo de Taxa de remoção</i>	36
2.7. Ligas de Tungstênio	37
2.8. Corrosão	39
2.9. Técnicas eletroquímicas para estudo de processos corrosivos	40
2.9.1. <i>Potencial de Circuito Aberto</i>	40
2.9.2. <i>Curvas de Tafel</i>	41
2.9.3. <i>Impedância Eletroquímica</i>	43
CAPÍTULO 3	46

Material e Métodos	46
3. Material e métodos.....	47
3.1. Preparação dos Substratos de Cobre.....	47
3.2. Efluente.....	48
3.3. Ensaio de Eletrodeposição.....	49
3.3.1. <i>Rendimento Faradaico</i>	50
3.3.2. <i>Porcentagem de remoção dos metais</i>	51
3.4. Análise cinética da remoção de Níquel.....	51
3.5. Planejamento Experimental.....	51
3.5.1. <i>Planejamento Fatorial 2³</i>	52
3.6. Caracterização.....	53
3.6.1. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	53
3.6.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	54
3.7. Ensaio Eletroquímico de Corrosão.....	55
3.8. Análise da influência da rotação na taxa de deposição.....	56
CAPÍTULO 4.....	57
Resultados e Discussão	57
4. Resultados e discussão.....	58
4.1. Estudo do efluente.....	58
4.1.1. <i>Composição do Efluente</i>	58
4.1.2. <i>Definição da concentração de Níquel</i>	58
4.2. Estudos da diluição do Tungstato de sódio (Na ₂ WO ₄).....	61
4.3. Estudo dos parâmetros para eletrodeposição e remoção de níquel.....	61
4.4. Morfologia e composição.....	68
4.5. Corrosão.....	76
4.6. Análise da cinética de remoção de níquel.....	79
4.7. Análise da influência da rotação na taxa de deposição.....	81
CAPÍTULO 5.....	84
Considerações gerais, memória do período de doutorado e referências.....	84
5. Conclusão.....	84
5.1. Conclusões.....	84
5.2. Memória do período do doutorando.....	84
5.3. REFERÊNCIAS.....	88
ANEXOS.....	99

Material suplementar do Capítulo 4	99
A1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES	100
A1.1 Determinação do tempo dos ensaios.....	100
A1.2 <i>Espessura e Aderência do Revestimento Metálico</i>	104
A1.3 Cinética de Remoção do Níquel	104

CAPÍTULO 1

Introdução, Motivação à pesquisa, Objetivos e Estrutura do Texto

1. Introdução

O tratamento de superfície é aplicado em diversos objetos com a finalidade decorativa ou inibição da corrosão. As deposições de metais são utilizadas em utensílios domésticos, artigos de escritório, artigos cirúrgicos e odontológicos; na arquitetura e construção civil, nas indústrias automobilísticas, naval e aeronáutica (WATANABE E LIMA-NETO, 2007).

Segundo o Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos – IBGM, entidade nacional de direito privado, que tem o objetivo de representar toda a cadeia produtiva do Setor de Gemas, Joias e Bijuterias e Relógios, em 2014, o setor registrou faturamento da ordem de R\$ 13,8 bilhões, dos quais 66% em joias; 24,6% em relógios e 9,4 em bijuterias e folheados (ANUÁRIO ESTATISCO, 2015).

A cidade de Limeira, no interior de São Paulo é responsável pela produção de 37 % do setor de folheados, conhecida como a “capital do folheado” (SANTOS et al., 2005). Esta atividade contribui com lançamentos de efluentes nos recursos hídricos com a presença de metais tóxicos. Os efluentes gerados nos processos galvanoplásticos podem ser provenientes de desativação dos banhos, contínuos descartes de misturas líquido/sólido das etapas de lavagem das peças, equipamentos e do piso.

Os motivos para o descarte dos banhos são variados como, contaminação das etapas anteriores, mudanças nos processos, saturação, erro de análises, falta de ajustes, entre outras situações em que perdem a eficácia. Normalmente os banhos apresentam volume de quarenta litros, quantidade significativa que exige cuidados e alternativas de descarte. Em quatro anos (2002-2006) o número de áreas contaminadas com metais tóxicos aumentou de 255 para 1822, sendo 6,5% impactadas por metais tóxicos (CETESB, 2006). Dentre as empresas geradoras de resíduos estão às indústrias metalúrgicas, nas quais se inserem os processos galvanoplásticos.

O método mais utilizado de tratamento de águas residuais proveniente da indústria da galvanoplastia consiste no ajuste de pH com precipitação dos íons metálicos, de forma que a concentração final da solução atinge os limites estabelecidos pela regulamentação CONAMA 430/11, para que então possa ser lançada no corpo receptor. Para o níquel presente no efluente utilizado nesse trabalho, o limite determinado pela regulamentação brasileira é 2 mg/L (PENG et al., 2011).

Os metais precipitados formam o lodo galvânico que é classificado, segundo a NBR 10004, como um resíduo classe I - Perigoso (ABNT, 2004), devido ao alto custo e também aos riscos ambientais de sua destinação, os metais precipitados representam grandes problemas para empresas e órgãos ambientais, uma vez que disposto de modo inadequado podem ser disponibilizados, contaminando o meio ambiente e comprometendo a saúde da população na área afetada.

Segundo Pletcher e Walsh (1990), a tecnologia eletroquímica de eletrodeposição surgiu como uma boa alternativa aos processos convencionais para remoção dos metais tóxicos de efluentes. Comparativamente, a utilização da eletrodeposição possui as vantagens de recuperar íons na sua forma metálica, colaborando para o reaproveitamento do efluente sem gerar produtos secundários, além da facilidade de controle do processo e do fato da eletrecidade ser um reagente “limpo”.

1.1. Motivação à pesquisa

Nesse contexto, o presente trabalho pretende utilizar a eletrodeposição como uma técnica alternativa para tratamento de efluente proveniente do processo de galvanoplastia de semijoias contendo níquel, recuperando o metal da sua forma iônica para a formação de revestimentos metálicos com propriedades anticorrosivas. O estudo foi baseado em um efluente específico, mas não limita a possibilidade da técnica estudada e dados coletados serem utilizados como base para outros efluentes.

A justificativa da realização deste projeto é o processo de eletrodeposição se tornar uma alternativa viável para tratamentos de efluentes galvânicos e, sobretudo a aplicação da liga desenvolvida para fins anticorrosivos.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a avaliação da remoção dos íons de níquel do efluente galvânico e a obtenção da liga metálica de níquel e tungstênio. Conjuntamente é objetivo do trabalho a avaliação do rendimento faradaico e da resistência à corrosão das ligas metálicas obtidas. Para atingir o objetivo geral, o desenvolvimento da pesquisa teve os seguintes objetivos específicos:

- Eletrodeposição da liga Ni-W a partir de planejamento experimental em sistema de banho eletrolítico;
- Avaliação da capacidade de remoção de níquel do efluente e do rendimento faradaico;
- Caracterização das amostras de substrato contendo as ligas de Ni-W, por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX);
- Determinação da resistência à corrosão dos recobrimentos metálicos obtidos por meio de Ensaios eletroquímicos de Tafel, e espectroscopia de impedância eletroquímica em NaCl;
- Análise cinética da remoção de níquel;
- Análise da influência da rotação do catodo na taxa de deposição.

1.3. Estrutura do texto

O texto está dividido em etapas e apresentado em cinco capítulos. No Capítulo 1 - Introdução, Motivação à pesquisa, Objetivos e Estrutura do Texto. Na Figura 1 são destacados os procedimentos desenvolvidos em cada capítulo do texto. Os experimentos relacionados à pesquisa foram desenvolvidos na UNICAMP, no LabPEA (Laboratório de Processos Eletroquímicos e Anticorrosão) e analisados no LRAC (Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração).

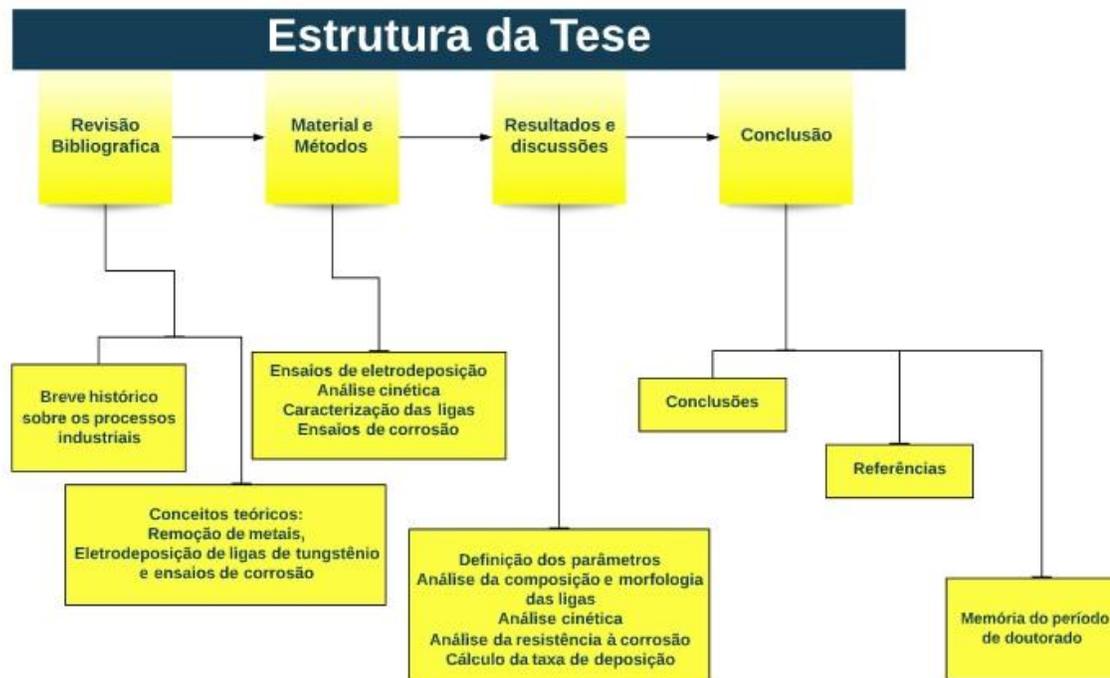


Figura 1. Representação da abordagem da Tese.

No Capítulo 2 – encontra-se a revisão bibliográfica com um breve histórico do setor de tratamento de superfície. Foram relatados os processos atuais das indústrias de folheados e os desafios relacionados aos tratamentos de efluentes desse ramo. Apresentado conceitos teóricos do processo de eletrodeposição e ensaios de corrosão.

No Capítulo 3 - Material e métodos foram apresentados os processos executados durante a pesquisa a começar pelo fundamento dos ensaios de eletrodeposição, preparação do substrato de cobre, execução de um planejamento experimental, cálculos de rendimento faradaico, taxa de remoção de níquel e análise cinética. Nesse capítulo ainda foi mencionado as técnicas de caracterização das amostras como difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura e os ensaios eletroquímicos de corrosão.

O Capítulo 4- Resultados e Discussão exibe o estudo do efluente que engloba a composição e a definição da concentração de níquel ideal para serem utilizados nos ensaios de eletrodeposição. Revela o estudo da diluição do tungstato de sódio e dos parâmetros para os ensaios de eletrodeposição e remoção de níquel. Após os ensaios de eletrodeposição é apresentada a análise da morfologia e composição das ligas obtidas. As melhores ligas

foram submetidas a ensaios de corrosão e posteriormente a análise da influência da rotação na taxa de deposição.

No Capítulo 5 – Conclusão deste trabalho, memória do período de doutorado e referências bibliográficas. Na memória do período do doutorado foram relatadas as atividades realizadas pela aluna, como disciplinas cursadas e estágios docentes. Foram listados também, artigos científicos e trabalhos completos já publicados. No Apêndice A foi apresentado o material suplementar do Capítulo 4 e ensaios de eletrodeposição preliminares.

CAPÍTULO 2

Revisão bibliográfica

2. Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura

2.1. Processos galvanoplásticos – Breve histórico

Os processos industriais do setor de tratamento de superfície, denominada galvanoplastia, destinam-se à eletrodeposição de metais em áreas preparadas por processos químicos e eletrolíticos, que conferem maior durabilidade à peça devido à proteção contra agentes corrosivos, aumento da espessura, melhoria da resistência mecânica, preparação para operações de soldagem, isolamento elétrico e aspectos decorativos (BURGESS, 1995).

Luige Valentino Brugnatelli realizou em 1800 a primeira deposição de metais e pode ser considerado o precursor da galvanotécnica. Ele realizou vários recobrimentos com prata, cobre, zinco e desenvolveu métodos utilizando complexos metálicos amoniacaais (GALVANOTÉCNICA PRÁTICA, 1973).

De 1831 a 1834, Michael Faraday descobriu as leis de eletrólise, tendo introduzido na eletroquímica os termos ânodo, cátodo, eletrólito e eletrólise, entretanto, o primeiro uso industrial da galvanotécnica foi em 1865, por Issac Adams que recobriu com níquel grande quantidade de material de ferro (MASTERTON, 1990).

Com isso, o termo *tratamento de superfície* tem sido utilizado para designar revestimentos de materiais para fins de proteção ou decorativo, cuja qualidade tem evoluído pela adição de uma série de produtos químicos e de banhos galvânicos.

Na eletrodeposição, utiliza-se uma célula eletrolítica contendo um eletrólito, constituído de sais iônicos do metal a ser depositado, também conhecido como banho. Os banhos mais utilizados em eletrodeposição são os inorgânicos, como os de cobre, cromo, estanho, níquel, zinco, bem como os de metais nobres (ouro, prata, ródio, platina, etc.) e ligas metálicas (SILVA; AFONSO; SOBRAL, 2008).

A deposição de ligas metálicas de metais nobres possibilita a obtenção de artigos de joalheria de menor custo e maior durabilidade. Essa técnica tem grande aplicabilidade na indústria bijuterias, possibilitando a obtenção de recobrimentos variados com características diferenciadas que melhoram a resistência e a aparência das peças revestidas.

2.2. Indústrias de folheados

A galvanoplastia na indústria de semijoias envolve um processo em que as peças de metais são revestidas por outros metais mais nobres para fins estéticos. Os processos de eletrodeposição ocorrem normalmente em tanques de polipropileno. A Figura 2 apresenta um esquema de um banho eletrolítico industrial.

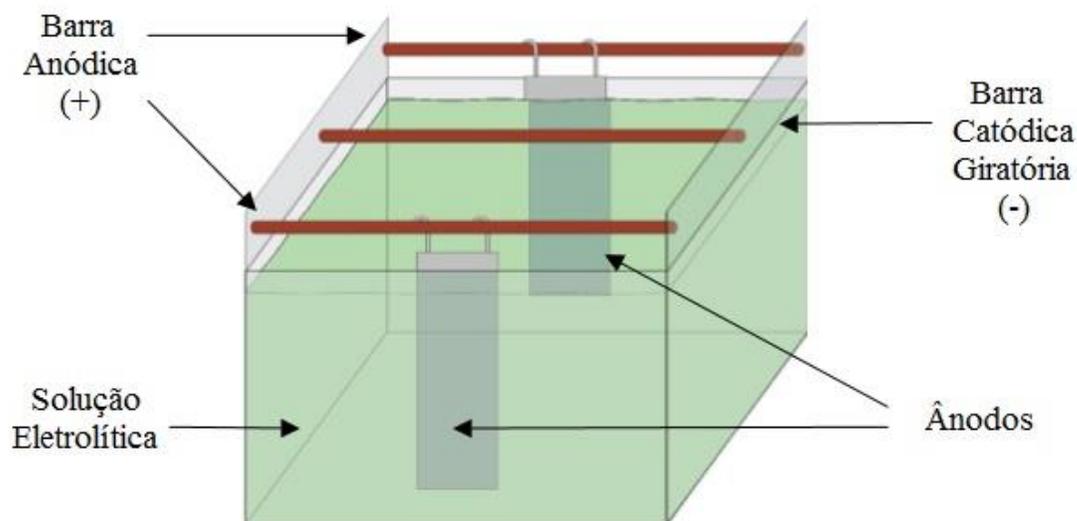


Figura 2. Esquema de um banho eletrolítico da indústria de folheados.

Os tanques possuem duas barras laterais (barras anódicas) de cobre onde são posicionados os eletrodos positivos (ânodos solúveis ou insolúveis), que se oxidam durante as reações. As peças (cátodo), onde ocorrem às reações de redução, são presas em suportes e dispostos numa terceira barra metálica, fixada na parte central do tanque (barra catódica). Os ânodos solúveis constituem-se do mesmo metal da solução eletrolítica do qual é efetuado o recobrimento das peças.

Nas indústrias de folheados, que compreendem as bijuterias e semijoias, os principais banhos de deposição são: ouro, prata, níquel e ródio. (AZEVEDO, 2004; MACEDO, 2006).

Muitos fatores influenciam o tipo de depósito formado: densidade de corrente; concentração dos íons; agitação; temperatura; pH; outros cátions e ânions; agentes complexantes; inibidores e tipo de substrato. Para que a deposição catódica ocorra de maneira eficiente é necessário que haja afinidade entre o metal que irá ser recoberto e o metal a ser depositado. Na Figura 3 tem-se o esquema das etapas da eletrodeposição de bijuterias.

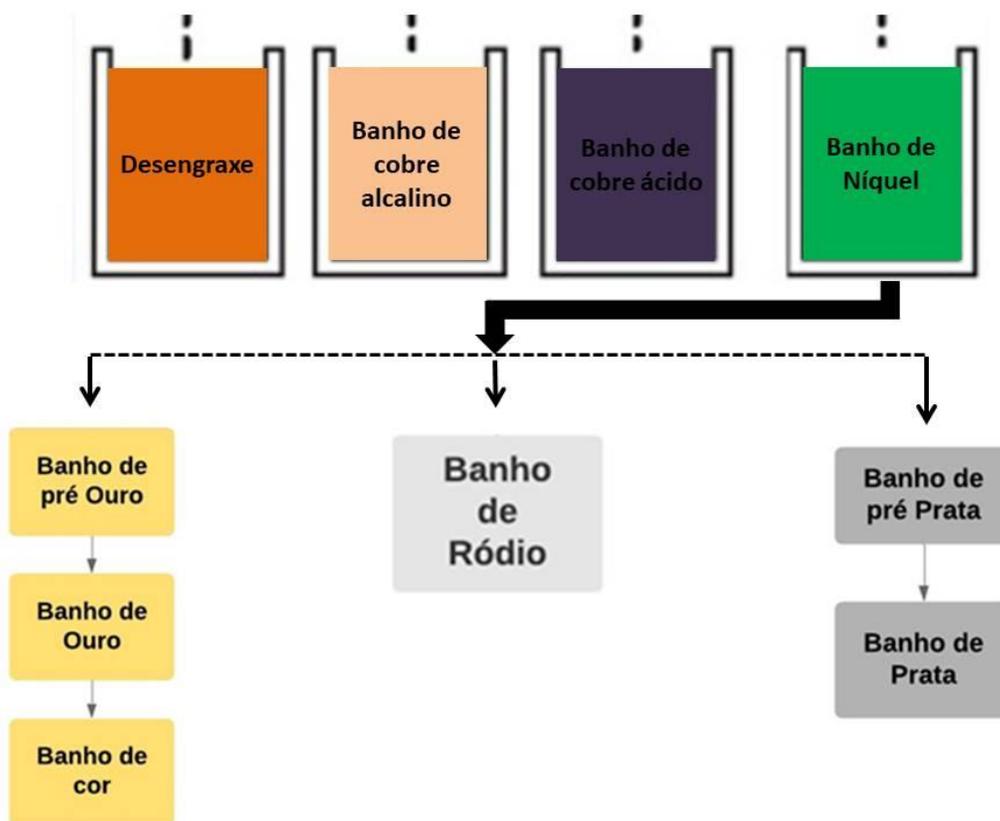


Figura 3. Esquema das etapas de eletrodeposição da indústria de folheados.

Após cada etapa as peças são submetidas em tanques com águas (água de lavagem) e na sequência imersas em solução de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico (10%) para limpeza, ativação ácida e neutralização da superfície a ser recoberta. Algumas das etapas do processo ocorrem em meio ácido, outras em meio alcalino sendo que no primeiro, a deposição apresenta mais brilho, porque favorece a formação de uma camada mais lisa. Um inconveniente do meio ácido é que na interface entre o metal recoberto e o metal depositado podem ocorrer reações paralelas de oxirredução durante o processo, fator este que dificulta a aderência ao substrato (BOSCO et al., 2003). A deposição em solução alcalina não apresenta este inconveniente, mas tende a formar camadas mais opacas, devido ao fato dessas camadas serem compostas por cristais de maiores tamanhos (BOSCO et. al., 2003).

Para ajudar a deposição e aderência das camadas são utilizados nas soluções eletrolíticas alguns aditivos que modificam as características dos depósitos e auxiliam na

redução dos metais (OLIVEIRA; TORRESI; TORRESI, 2000). As principais classes de aditivos são:

- Niveladores – possui a função de nivelar as microirregularidades (rugosidades) presentes no substrato;
- Abrilhantadores - a função desses é dar brilho aos depósitos;
- Agentes tensoativos - tendem a diminuir a tensão superficial na interface cátodo/banho de modo a evitar a formação de poros devido ao gás hidrogênio;
- Refinadores de grãos - são aqueles que têm a função de diminuir o tamanho dos grãos dos metais ou ligas metálicas depositadas;
- Endurecedores - são aditivos que têm a propriedade de aumentar a dureza dos depósitos.

A atuação de um aditivo envolve normalmente mais de uma função, como por exemplo, a de diminuir a tensão superficial, mas também refinar o grão metálico e/ou dar brilho ao eletrodepósito.

2.3. Processos da indústria de folheados

2.3.1. *Pré-tratamento*

A preparação do substrato é uma das etapas essenciais do processo de eletrodeposição, e que interfere diretamente no resultado final da peça. As sujidades encontradas na superfície são variadas, podem ser sólidas como pigmentos, abrasivos, partículas metálicas entre outras, mas geralmente são de natureza oleosa.

Antes de o material receber a eletrodeposição, ele deve passar por um processo mecânico, com a finalidade de lixar e polir, sendo muito utilizadas as politrizes, o vibroacabamento e o tamboreamento. Em seguida as peças passam por um processo, que tem por finalidade remover as sujeiras da superfície, essa etapa é conhecida como pré-tratamento que consiste em duas etapas, desengraxe químico e desengraxe eletrolítico. Na primeira etapa, as peças ainda sujas principalmente de graxas e óleos, são imersas em soluções aquecidas (50°C a 85°C) sem o emprego da corrente elétrica, compostos por hidróxido, fosfato, carbonato e solventes. (ABTS, 2010).

Com a finalidade de remover as sujidades e camadas de óxidos superficiais, além da limpeza química, o substrato pode ser submetido ao processo de desengraxe eletrolítico. A

liberação dos gases hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) na superfície do cátodo durante esse processo promove a remoção das camadas de sujeiras e oxidações indesejadas. Este processo promove uma “limpeza fina”, permitindo uma melhor deposição dos metais, diminui a possibilidade de manchas dos depósitos e aumenta a qualidade da aderência. O desengraxe eletrolítico pode ser catódico ou anódico.

No desengraxe anódico, os substratos são ligados como ânodos, ou seja, no polo positivo. A solução ácida de baixa concentração usada pode ser de ácido clorídrico, sulfúrico, fosfórico ou nítrico, sendo a limpeza promovida mecanicamente pelo desprendimento do oxigênio na superfície da peça, que retira a sujidade da superfície. No desengraxe catódico, as peças são ligadas no cátodo (polo negativo), promovendo a mesma ação do desengraxe anódico, porém o catódico tem mais eficiência pelo fato de haver o dobro de quantidade de matéria em hidrogênio formado, com relação ao oxigênio, como mostram as Equações 1 e 2 (D'AMARO, 2004).



2.3.2. Banho de cobre alcalino e cobre ácido

O banho de cobre é uma etapa que promove uma fina camada de depósito. O banho eletrolítico é composto por sais de cobre, cianeto cúprico complexado com cianeto de potássio ou de sódio. A camada de cobre formada é denominada de *strike*, exercendo a função de proteger a superfície das peças contra a acidez do banho de sulfato de cobre da etapa seguinte. (ABTS, 2010)

O banho de cobre ácido é responsável pela deposição de uma camada mais espessa de cobre. Essa etapa composta por sulfato de cobre e ácido sulfúrico atua em temperaturas em torno de 22°C. Etapa amplamente empregada pelo seu excelente nivelamento em superfícies irregulares, preenchimento dos poros da peça, camadas dúcteis e brilhantes em pouco tempo de eletrodeposição. Por todas essas características esse processo é utilizado na produção de artigos decorativos e permite dispensar o polimento e o lustramento antes da niquelação (GALVANOTÉCNICA PRÁTICA, 1973).

2.3.3. *Banho de níquel*

No banho de níquel usa-se o sulfato de níquel a temperaturas entre 40°C e 70°C e pH de 3 a 4. Essa etapa é utilizada por apresentar camadas com características técnicas e decorativas apropriadas para o recebimento do depósito de ouro, prata ou ródio, sendo de fácil controle qualitativo da solução.

Apesar do baixo custo do banho e da boa preparação que a camada de níquel oferece para o material que será revestido com ouro, prata ou ródio, essa etapa do processo apresenta insalubridade em relação aos trabalhadores das indústrias galvânicas, e em alguns casos aos consumidores das peças revestidas.

Schroeder estima que 75% do níquel inalado pelos trabalhadores são retidos no corpo. Aproximadamente 50% do níquel inalado poderá se depositar na mucosa dos brônquios e 25% no parênquima pulmonar. A absorção cutânea é desprezível, porém o níquel provoca dermatoses de contato (KIILUNEN, 1994; NORSETH, 1979; ANKE e SUNDERMAN, 1984). As névoas do níquel e compostos solúveis de níquel provocam desde dermatoses, rinites, ulcerações e perfurações do septo nasal, câncer nasal e pulmonar (WHO,1991).

Pesquisadores (IARC, 1990) chegaram à conclusão de que há evidência de carcinogenicidade, causada pelo sulfato de níquel e a combinação de sulfetos e óxidos de níquel. O níquel metálico é possivelmente cancerígeno para os seres humano e altamente alergênico. SANTOS et al. (2005) afirmaram que dadas às características alergênicas do níquel, existe a possibilidade de produzir peças sem a utilização do banho de níquel. Diante dessas considerações, algumas empresas de folheados extinguiram o uso dessa etapa durante processo de eletrodeposição, com intuito de diminuir alergias dermatológicas nos clientes e prevenir a saúde dos trabalhadores expostos. O efluente utilizado nesse trabalho foi o banho de níquel desativado, um passivo que no caso deve receber um destino adequado.

2.3.4. *Metais nobres*

Os metais nobres possuem excelentes propriedades físicas e químicas, com exceção da prata, eles não oxidam quando expostos à atmosfera. Esses metais são muito apropriados nos processos de galvanoplastia. O foco principal é proteger a superfície de substratos metálicos contra oxidações causadas por agentes agressivos, o processo pode, por outro lado, visar o aspecto estético e decorativo do substrato (BOSCO et al., 2003).

Assim, a eletrodeposição de metais preciosos é um importante fator de desenvolvimento nas indústrias, seja em componentes elétricos e eletrônicos como também nas aplicações decorativas como joias, bijuterias, armações de óculos, metais sanitários e artigos para decoração em geral. A camada de metais eletrodepositada tem além da finalidade estética a resistência à abrasão e corrosão, servindo como barreira física entre o substrato e o meio corrosivo (SANTOS et al., 2005).

2.3.5. *Sistemas convencionais de tratamento de efluente de galvanoplastia*

Indústrias de galvanoplastia estão associadas à grande consumo de água e à geração de uma quantidade volumosa de efluentes. A diversidade de banhos e de soluções metálicas empregadas no processo contribuem para a quantidade significativa de rejeitos (COLARES et al., 2010; VAZ, 2009). Os resíduos gerados pela indústria galvânica podem conter elevados níveis de metais pesados como o zinco (Zn), o cromo (Cr), o cádmio (Cd), entre outros (COSTA, 1998; TCHOBANOGLOUS et al., 1993).

Para estes efluentes, diversos são os tratamentos convencionais e métodos físico-químicos, dependendo das propriedades químicas dos contaminantes. Alguns dos tratamentos realizados são: a precipitação química, a troca iônica, os processos eletroquímicos, a neutralização, a coagulação, entre outros (VAZ, 2009).

O processo de tratamento de coagulação gera lodo não biodegradável, com alta concentração de alumínio (coagulante), tornando-o impróprio para o despejo no ambiente (SERPELLONI et al., 2010).

Na precipitação química os resíduos que contém íons de níquel, cobre, zinco, ferro, entre outros, são tratados em tanques onde esses metais são precipitados pela adição de álcali (hidróxido de sódio ou cal), como na Equação 3.



O procedimento consiste em ajuste do pH, que possibilita a precipitação dos metais, de forma que as concentrações dos íons em solução atendam às normas do decreto 8468 de 08 de setembro de 1976, o qual determina que os efluentes tratados lançados em rios e rede coletora de esgoto estejam em conformidade com os artigos 18 e 19A respectivamente, cujos limites para alguns elementos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Normas para lançamento de efluentes tratados em mg/L conforme Artigos 19A do Decreto 8468 de 08 de setembro de 1976.

Elementos	Artigo 19 ^a
Cádmio	1,50*
Chumbo	1,50*
Cobre	1,50*
Cromo (VI)	1,50
Cromo total ($\text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+}$)	5,00
Estanho	4,00*
Ferro solúvel (Fe^{2+})	15,00
Mercúrio	1,50*
Níquel	2,00*
Prata	1,50*
Zinco	5,00*

(*) o somatório da concentração dos elementos assinalados deve ser inferior a 5,00 mg/dm⁻³. FONTE: CETESB, 2006.

Os valores apresentados na Tabela 1 conforme Artigo 19A do Decreto 8468 apresentam as mesmas concentrações estabelecidas pela regulamentação CONAMA 430 de 2011, para o lançamento de soluções com íons metálicos em corpos receptores, exceto para a Prata, que de acordo com CONAMA 430/11 o valor permitido para descarte é de 0,1 mg/L.

Os valores de pH para efluentes são 5-9 (artigo 18) e 6-10 (artigo 19), segundo o DECRETO ESTADUAL 8468 (1976).

Os metais precipitados se constituem no lodo galvânico que, após ser sedimentado por gravidade no tanque de decantação, em mistura com 90% de água, é enviado para leitos de secagem. O inconveniente da precipitação química é o resíduo sólido formado (lodo galvânico), sendo classificado como resíduo perigoso (classe 1-NBR10004) e, portanto, necessitando de áreas adequadas para a sua disposição.

A tecnologia de troca iônica apesar de atingir os valores considerados dentro das especificações para o descarte em esgotos, possui o investimento inicial elevado e apresenta a complicação do trocador não ser regenerado, sendo comum condicionar a resina como rejeito sólido. Nos casos em que a resina pode ser quimicamente regenerada (eluição) ocorrem problemas devido à produção de um segundo efluente gerado durante a recuperação da resina. Além disso, a capacidade de troca iônica da resina regenerada não é a mesma, necessitando de um controle maior para os níveis no efluente após a regeneração (Neville, M. D, Jones, C. P, Turner A. D., 1998)

Com base neste cenário, é necessária a aplicação de novos métodos de tratamento que apresentam menor risco ao meio ambiente e a saúde pública, em substituição dos quais são mais agressivos ao ambiente.

2.3.6. Remoções por eletrodeposição

Os processos de tratamento de efluentes utilizados nas indústrias de folheados como a precipitação e troca iônica, para diminuir a quantidade de efluente, não eliminam o problema da disposição final dos metais.

A técnica eletroquímica de eletrodeposição apresenta-se como uma alternativa viável para remoção dos metais tóxicos. Pletcher e Walsh (1990) enumeram quatro principais vantagens da utilização de tecnologia eletroquímica de eletrodeposição como forma de tratamento de efluentes contendo metais tóxicos, quando comparada aos processos convencionais:

- 1) A remoção do metal da solução e não apenas a transferência do íon para a fase sólida, produzindo resíduos permanentes;
- 2) A reutilização do próprio metal;

3) O fato de a eletricidade ser um “reagente limpo”;

4) A facilidade de controle no processo de otimização, já que as variáveis (corrente elétrica e vazão) são de fácil ajuste.

Porto, Alvim e Almeida Neto (2017) realizaram um estudo de remoção de níquel de um efluente da galvanoplastia, por eletrodeposição. A remoção de níquel teve a duração de 300 minutos. O rendimento faradaico de deposição alcançada por este trabalho foi de 89,9% e a liga metálica apresentou brilho e aderência. A razão entre a massa de níquel na liga e a massa de níquel inicial do efluente apresentou uma porcentagem de remoção de níquel de 36,78%. Comprovando que a eletrodeposição recupera metais em seu estado elementar e o reuso destes metais tem cada vez mais importância à medida que tanto o tratamento dos efluentes industriais se faz necessário, quanto o aproveitamento dos íons metálicos é viável, para obtenção de ligas metálicas.

2.4. Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição está relacionado com parâmetros termodinâmicos, cinéticos e eletroquímicos, sendo grande o número de variáveis que devem ser consideradas no estudo de eletrodeposição. As variáveis do processo, tais como densidade de corrente elétrica, temperatura, agitação mecânica do fluido ou eletrodos e composição do banho eletrolítico, exercem forte influência na estrutura e composição dos depósitos (BRENNER et al., 1950).

A eletrodeposição de ligas metálicas é teoricamente fundamentada nas Leis de Faraday. A reação eletroquímica consiste na troca de elétrons entre duas semirreações de oxirredução. A redução de certos componentes presentes no eletrólito se dá em decorrência da passagem de uma corrente elétrica pela solução eletrolítica, porém essa reação eletroquímica processa-se exclusivamente na interface eletrodo-eletrólito (DELAHAY, 1965). A Figura 3 a seguir apresenta as principais etapas para a formação de um revestimento no processo de eletrodeposição.

A eletrodeposição de metais envolve a formação de uma nova fase-eletroquímica e o seu crescimento, na qual as principais etapas são fenômenos interfaciais, tais como:

- Transporte de massa por difusão, convecção ou migração de íons da solução até a superfície do eletrodo;

- Transferência de elétrons;
- Difusão na superfície eletrolítica: perda parcial ou completa da bainha de solvatação, resultando na formação de um átomo adsorvido à superfície;
- Nucleação: agrupamento de átomos adsorvidos para formar um núcleo;
- Interação dos centros de crescimento: incorporação de novos átomos na estrutura cristalina;
- Crescimento de multicamadas: desenvolvimento das características cristalográficas e morfológicas do depósito (LISBOA, 2009). Conforme pode ser visualizado na Figura 4.

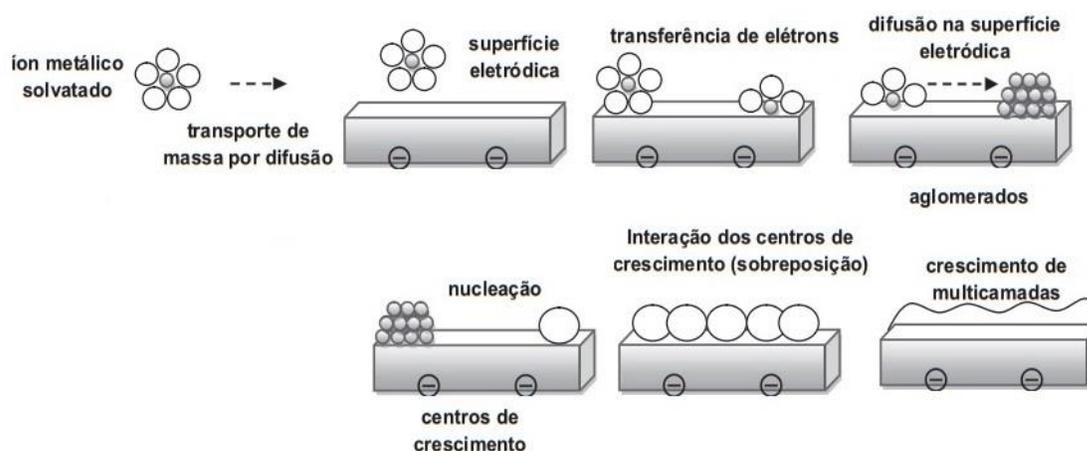


Figura 4. Trajetória para formação de um revestimento no processo de eletrodeposição. (Adaptado de LISBOA, 2009).

O crescimento dos cristais ocorre pela incorporação de átomos metálicos individuais na estrutura cristalina. Pletcher e Walsh (1990) explicam que o novo átomo incorporado terá estabilidade energética, se ele encontrar na estrutura cristalina uma posição na qual poderá interagir com vários outros átomos já inseridos na estrutura. Portanto, é mais provável que átomos adsorvidos se difundam até posições mais estáveis ou se dissolvam na solução outra vez.

As ligas metálicas são obtidas a partir de uma solução aquosa que possibilita a deposição simultânea de dois ou mais metais. A incorporação de um ou mais elementos metálicos tem o objetivo de modificar alguma de suas propriedades ou atribuir-lhe

propriedades novas. A maioria das ligas possuem características físico-químicas mais interessantes do que os seus metais constituintes individuais (SANTANA et al., 2003).

2.5. Influência da rotação na taxa de deposição

Normalmente é fundamental considerar três modos de transporte de massa em sistemas eletroquímicos: difusão, migração e convecção (BARD e FAULKNER, 1980). O transporte de massa por difusão acontece em razão do movimento das espécies em solução e um gradiente de concentração. O transporte de massa por migração ocorre à custa de um gradiente de potencial elétrico em que a migração é encarregada pelo transporte de cargas na solução (corrente iônica) essencial para fechar o circuito elétrico entre os eletrodos e os componentes externos. O transporte de massa por convecção é induzido pela agitação do eletrólito na solução e ocorre por efeito das forças mecânicas, nesse trabalho o eletrodo é a parte móvel.

O fluxo laminar é mais adequado em experimentos eletroquímicos de laboratório com relação à fluidodinâmica. Na maioria dos processos industriais o fluxo turbulento é o mais adequado, pois promove elevadas taxas de reação. No entanto os experimentos realizados em laboratórios são fundamentais para a determinação dos parâmetros eletroquímicos objetivando estabelecer condições operacionais mais adequadas para os projetos de reatores.

Para atingir esse objetivo modelos matemáticos simples, sistemas práticos e soluções analíticas são desejáveis. Considerando a rotação do eletrodo um fluxo laminar e que transferência de massa ocorre apenas em uma direção ($A^{n+} + n e^{-} \rightarrow A$). A Equação 4 representa a correlação de transferência de massa para o sistema da Figura 5 Welt et al. (2007)

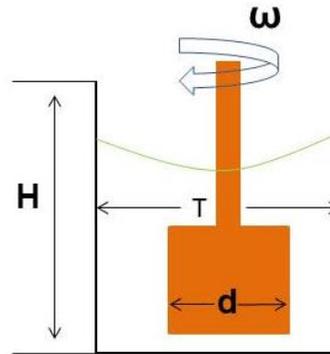


Figura 5. Sistema de eletrodeposição.

$$\frac{K_c d}{D_{AB}} = 0,62 R_e^{1/2} S_c^{1/3} \quad (4)$$

Sendo que k_c é o coeficiente convectivo de transferência e

$$R_e = \frac{d^2 \omega}{\nu} \quad (5)$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (6)$$

Sendo ω é a rotação do cátodo, ν é a viscosidade cinemática da solução, d é o agitador e D_{AB} é a difusividade da espécie A (Ni ou W) em relação à espécie B (solução). Assim, a correlação aproximada da transferência de massa para o sistema de convecção forçada fornecida pela rotação do cátodo é dada pela Equação 7 (COSTA, M. N., DE ALMEIDA NETO, A. F., 2019)

$$W_A = 2AK_c(C_{A0} - C_{Af}) \quad (7)$$

Sendo que A é a área do eletrodo, C_{A0} e C_{Af} são, respectivamente, o inicial e o final das concentrações da espécie química A ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) respectivamente, no banho eletrolítico e na superfície do cátodo, sendo essa última igual a zero por causa da condição de polarização.

As concentrações finais da espécie A foram estimado pelo seu balanço material no banho e nas massas depositadas no cátodo, de acordo com Equação 8.

$$V(C_{AF} - C_{A0}) = m_{A0} - m_{AF} \quad (8)$$

Sendo que V é o volume do banho eletrolítico, m_{A0} e m_{AF} são as massas da substância química espécie A depositada no cátodo.

Nepel, et al. (2020) reportaram a contribuição da fluidodinâmica para o processo de remoção de cobre de um influente industrial por meio da eletrodeposição com formação de uma liga de cobre-níquel. Neste trabalho foi possível observar a contribuição da hidrodinâmica na taxa de deposição. Os resultados apontaram que o aumento da rotação aumentou a contribuição da convecção forçada aplicada ao sistema, por meio da rotação do cátodo, na taxa real de deposição. Os autores concluíram que a transferência de massa foi o fator limitante do processo de eletrodeposição do cobre e, independente da corrente elétrica, sua variação aumentou a quantidade de matéria depositada e, portanto, a remoção do cobre.

Costa, et al. (2019) validaram a influência da densidade de corrente elétrica e concentração de W em ligas de Co-W utilizadas como catalisadores em baterias de lítio-O₂. Os pesquisadores eletrodepositaram a liga de Co-W em dois tipos de substratos: malha de aço e espuma de níquel. Ao analisarem a influência da rotação do cátodo ao sistema, concluíram que a convecção forçada fornecida pela rotação do cátodo foi um dos principais fenômenos relacionados à taxa de deposição, Para o substrato de malha de aço, a deposição ocorreu em grande proporção devido ao fenômeno da convecção forçada, evidenciada pela comparação dos valores calculados e reais, Co: 60,85 - 61,25% e W: 73,45 - 73,58%. Quanto ao substrato de espuma de níquel, a convecção forçada contribuiu em menor proporção para a deposição. A maior área de superfície do substrato malha de aço favoreceu o aumento da transferência de massa.

2.6. Cinética do processo

Alguns modelos cinéticos são propostos na literatura para descrever quantitativamente a eficácia da remoção de íons de níquel em função do tempo. Nesse

contexto, diversos modelos cinéticos são propostos, dependendo do fator considerado determinante para a taxa de remoção.

2.6.1 Reação reversível de primeira ordem

Seja a reação $A \xrightleftharpoons{K_e}$

A equação da taxa para o reagente “A” dada pela Equação (9):

$$(-r_A) = \frac{-dC_A}{dt} = K_1 C_A - K_2 C_R \quad (9)$$

Sendo, r_A a velocidade de remoção do níquel do banho, C_A e C_R as concentrações de níquel 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 mim.

Todas as equações de velocidade de reação também podem ser deduzidas e apresentadas em função da conversão. Deduzindo a equação de velocidade em função de conversão, tem-se que (FOGLER, 1999):

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (10)$$

$$C_R = C_{R0} + C_{A0}X_A \quad (11)$$

Sendo $M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}}$

No equilíbrio, $\frac{dX_A}{dt} = 0$, assim teremos:

$$K_1 (1 - X_{Ae}) = K_2 (M + X_{Ae}) \quad (12)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{M + X_{Ae}}{1 - X_{Ae}} = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = K_e \quad (13)$$

Sendo, K_e = constante de equilíbrio.

Isolando o valor de K_2 na Equação 11 e substituindo na Equação 12 temos:

$$\frac{dX_A}{dt} = K_1 \frac{(X_{Ae} - X_A)(M + 1)}{M + X_{Ae}} \quad (14)$$

Separando as variáveis e integrando:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(X_{Ae} - X_A)} = \int_0^t K_1 \frac{(M+1)}{(M+X_{Ae})} dt \quad (15)$$

Tem-se:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = \frac{M+1}{M+X_{Ae}} K_1 t \quad (16)$$

2.6.2 Modelo de Taxa de remoção.

No modelo de taxa de remoção. A Equação 17 que representa esse modelo pode ser obtida a partir do balanço de massa do material contendo Ni^{2+} , no qual a quantidade de taxa de acúmulo de Ni^{2+} é igual à soma do fluxo molar de Ni^{2+} para convecção mais a taxa de Ni^{2+} existente na solução. Conforme mostrado na Equação 17 a seguir.

$$\frac{dC_A}{dt} = N_A + R_A \quad (17)$$

Sendo C_A a concentração de níquel no banho, inicial em mol/L, N_A o fluxo molar de Ni^{2+} disponível para convecção, R_A a taxa de Ni^{2+} existente na solução e t o tempo em mim.

Considera-se a reação de formação do Ni^{2+} , a partir da oxidação do complexo $(Ni)(WO_4)(Cit)(H)]^{2-}$ (BROOMAN, 2004). A fim de validar o modelo, algumas hipóteses são admitidas como a placa plana girando em torno do seu eixo, fluxo rotacional impellido pela placa, propriedades físicas constantes e em condição de polarização a reação de redução do Ni^{2+} é rápida. A partir dessas considerações obtém a Equação 18.

$$\frac{dC_A}{dt} + K_e \frac{2L^2}{V} C_A - \frac{i}{n F V} = 0 \quad (18)$$

Sendo K_e a constante de equilíbrio, V o volume da solução, L o lado do substrato de cobre, i a densidade de corrente, F a constante de Faraday e n o número de mol.

Integrando e resolvendo a Equação 19, tem-se:

$$C_A = \frac{i}{n F K_e 2 L^2} \quad (19)$$

Mas $C_A = C_{B0} X_B$, logo

$$C_{B0} X_B = \frac{i}{n F K_e 2 L^2} \quad (20)$$

Reescrevendo isolando a área tem-se,

$$A = \frac{i}{X_B C_{B0} n F K_e} \quad (21)$$

2.7. Ligas de Tungstênio

Existe um grande interesse na aplicação das ligas de Tungstênio (W) devido às suas características de composição e estrutura. Este metal é atóxico a ambientes aquáticos, não carcinogênicos, possui alto ponto de fusão (3.410 °C), o que torna impossível depositá-lo termicamente sobre a superfície de qualquer outro metal, possui baixo coeficiente de dilatação linear térmica ($4,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), alta condutividade térmica, 0,487 cal/(cm²°C) e é um dos metais mais densos da Tabela Periódica, com 19,3 g/cm³ (GENTIL, 2007).

Seus números de oxidação (Nox) variam de +2 a +6, sendo o mais comum e o mais estável o +6. À medida que o pH diminui, o íon tungstato simples (WO_4^{2-}) se transforma em várias espécies poliméricas. Por isso, a química do tungstênio solúvel em meio aquoso é bastante complexa. Dentre os chamados isopolitungstatos, está o ânion $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$, chamado paratungstato (dodecatungstato).

O primeiro importante uso comercial do Tungstênio ocorreu em 1868, como aditivo para endurecer o aço. Hoje, mais da metade desse elemento é usado na confecção de ligas metálicas, como o ferro-tungstênio, contendo cerca de 80% em massa de W, na produção dos aços de alta velocidade (high speedsteel), na fabricação de instrumentos de corte, por

serem resistentes à abrasão, e na preparação de carbetos (W_2C , WC), os quais, devido à elevada dureza, reveste brocas de perfuração. Na área militar, as ligas de tungstênio com níquel e ferro ou cobalto são usadas na manufatura de mísseis, granadas, canhões e projéteis, tendo o W relevante participação na produção bélica da II Guerra Mundial. O W atua na fabricação de joias hipoalergênicas resistentes a riscos e com brilho permanente, de juntas e conexões para materiais de vidro pyrex® (borossilicato) e de instrumentos analíticos, como espectrômetro de massas (PAULINO, 2013). A eletrodeposição de tungstênio só é bem sucedida quando acompanhado de metais do grupo do Ferro (Fe, Co e Ni), este fenômeno, denominado coeletrodeposição induzida, também ocorre com o Molibdênio (Mo) e com o Rênio (Re) (BRENNER, 1950). A impossibilidade de deposição de tungstênio puro pode ser explicada pela redução parcial do ânion tungstato (WO_4^{2-}) para alguns óxidos desse metal na superfície do cátodo, e devido ao baixo sobrepotencial de redução em comparação à redução dos íons H^+ presentes na solução (BELTOWSKA-LEHMAN, 2008).

As ligas de Ni-W são usadas em refinarias para a purificação de petróleo brutos e seus derivados. Tal processo, denominado hidrotreatamento, emprega gás hidrogênio a alta temperatura e pressão.

Ahmadi e Guinel (2013) em um estudo da liga de Ni-W mostraram que o aumento da concentração de tungstato, aumenta a resistência à transferência de carga em 1,2 vez. Estes autores reportaram que ao utilizar uma concentração apropriada de tungstênio, todas as espécies de níquel foram removidas das soluções aquosas.

Em um estudo da liga de Ni-W, Lima-Neto et al. (2010) obtiveram depósitos uniformes, com densidade de corrente mais baixa notaram a evolução de grãos globulares finos para policristalino áspero. Todos os revestimentos deste estudo foram corroídos em meio salino e a corrosão apresentou-se uniforme para a liga Ni-W.

Segundo Alimadadi et al. (2009), reportaram que a diminuição da densidade de corrente interfere na diminuição do tamanho dos grãos, na quantidade de fissuras nas ligas de Ni-W e aumenta a resistência à corrosão.

Aldrighiet al. (2015) obtiveram revestimentos de ligas de Ni-W-Fe com bom brilho e adesão. As ligas obtidas com maior densidade de corrente (125 mA/cm^2) e a temperatura mais alta do banho (70°C) apresentaram melhores propriedades anticorrosivas. A maior

eficiência de deposição da liga foi de 34% com uma composição química em massa de 3% Fe, 29% de W e 68% de Ni.

Wensheng Liu, YunzhuMa e Jiajia Zhang (2012) investigaram as propriedades mecânicas e a evolução da microestrutura das ligas Ni-Fe-W pela sinterização por microondas. A resistência de ligação e as propriedades mecânicas da liga Fe-Ni-W foram significativamente melhoradas.

2.8. Corrosão

A finalidade da galvanoplastia é o aumento da dureza e uma maior resistência à corrosão, além de tornar os produtos com aparência mais atrativa pela deposição de uma fina camada metálica sobre a superfície (NOGUEIRA; PASQUALETTO, 2008). Segundo VAZ (2009), entre os principais motivos para o emprego da eletrodeposição galvânica sobre peças metálicas, destacam-se a mudança do coeficiente de atrito e as propriedades elétricas superficiais, aumento da resistência ao desgaste e a incidência de manchas, bem como prevenção à carbonização.

A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, este fenômeno aparece com frequência e nas mais variadas atividades, como por exemplo, na indústria química, petroquímica, naval, de construção civil, entre outras (GENTIL, 2007).

Com o avanço tecnológico e o aumento da demanda de produção, os custos da corrosão se elevaram, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado. Segundo Rudzki (1992) a corrosão representa um prejuízo financeiro anual sendo necessário o desenvolvimento de materiais avançados que visam mitigar ou amenizar o efeito da corrosão (KORTZ e TREICHEL, 2005).

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos:

- a) mecanismo eletroquímico: nos quais ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga elétrica ou elétrons através de uma interface ou eletrólito;
- b) mecanismo químico: nos quais ocorrem reações químicas diretas entre o material metálico, ou não metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

Durante um processo corrosivo, a interface eletrodo/eletrólito adquire estrutura conhecida como dupla camada elétrica, na qual alguns fatores - tais como:

- i) separação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução,
- ii) interação entre os íons da solução e moléculas de água,
- iii) adsorção de íons no eletrodo e
- iv) processos difusionais e migracionais de espécies iônicas - ocorrem de maneira particular e com importância fundamental no entendimento deste processo.

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região dos metais e recebidos em outra, aparecendo uma pilha de corrosão (MAREK, 1992; GENTIL, 2007).

2.9. Técnicas eletroquímicas para estudo de processos corrosivos

Medidas eletroquímicas são amplamente utilizadas na pesquisa sobre a corrosão. Revisões detalhadas estão disponíveis na aplicação de técnicas eletroquímicas, como a resistência à polarização linear (RPL), curvas de polarização (inclinações de Tafel), ruído eletroquímico (REL), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), entre outros (JABALERA et al., 2006).

2.9.1. *Potencial de Circuito Aberto*

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003). Em muitas aplicações existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial. Este procedimento é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio.

A maioria dos metais, principalmente os que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Esta etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão, normalmente o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, ele cai bruscamente para valores mais

baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva (WOLYNEC, 2003).

2.9.2. *Curvas de Tafel*

Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações paralelas, possui um potencial E_{eq} dado pela Equação de Nernst expressa pela Equação 22 (GENTIL, 2007).

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Rd]} \quad (22)$$

na qual: E_{eq} é o potencial de equilíbrio termodinâmico, em volts (V), E^0 é o potencial de eletrodo padrão, também em volts, R é a constante dos gases ideais, igual a 8,314 J/Kmol, T é a temperatura do meio, em K, n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday (96500 C/mol), $[Ox]$ é a concentração de íon oxidados e $[Rd]$ é a concentração de íons reduzidos. Se uma corrente circular por este eletrodo, o potencial variará e o novo valor de potencial E' dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobrepotencial, conforme a Equação 23 (GENTIL, 2007):

$$\eta = E' - E_{eq} \quad (23)$$

sendo: η o sobre-potencial, em V, E' o potencial do eletrodo fora do equilíbrio termodinâmico, em V, e E_{eq} o potencial de equilíbrio termodinâmico, também em V.

Em consequência das reações e fenômenos interferem no processo, o potencial inicial pode ser diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico. Essa situação é comum em testes de corrosão e o valor conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}). Ao variar uma corrente pelo eletrodo o potencial de corrosão também varia, esta variação é conhecida como polarização, ΔE (GENTIL, 2007).

Em um circuito fechado com dois metais diferentes ligados e mergulhados em um eletrólito é estabelecido uma diferença de potencial entre os eletrodos com o tempo e observa-se uma diminuição dessa diferença de potencial. O potencial do ânodo se aproxima ao do cátodo e vice e versa. Tem-se o que se chama polarização dos eletrodos: polarização anódica no ânodo e polarização catódica no cátodo. As causas dessa variação podem ser as reações secundárias que conduzem à formação de películas protetoras ou reforço da

película já existente, a destruição de películas existentes, fenômenos de adsorção de gases contidos na solução e o estabelecimento de um estado estacionário, que pode ser provocado pela saturação da solução nas vizinhanças do eletrodo ou pela diminuição da concentração de uma espécie iônica que se deposita ou se desprende do cátodo (GENTIL, 2007).

A Figura 6 apresenta a curva anódica e a curva catódica, quando dois metais de potenciais eletroquímicos diferentes são postos em contato e estas se interceptam em um potencial chamado de potencial de corrosão (E_{corr}), neste valor a velocidade das reações catódicas é igual ao das reações anódicas representando um equilíbrio eletroquímico, em que a corrente mensurável é zero.

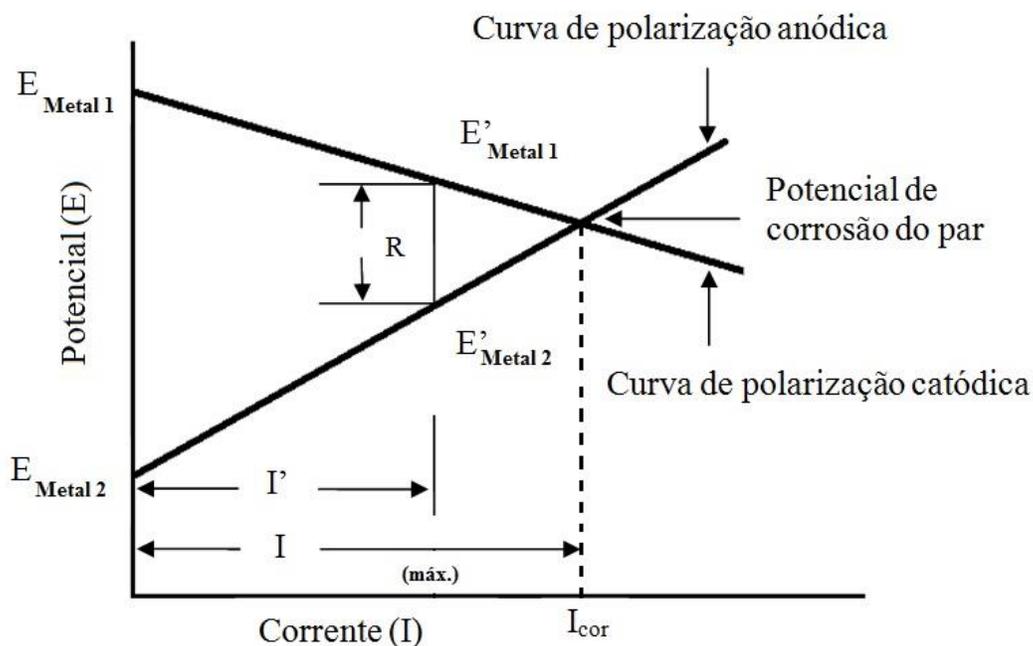


Figura 6. Curva de polarização (Adaptado de Domingues, 2010).

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica a densidade de corrente e sobretensão de atividade estão relacionadas por uma Equação deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico (WEST, 1970). A Equação de Butler-Volmer foi simplificada por Tafel, conforme a Equação 24.

$$E' - E_{\text{corr}} = a + b \log i \quad (24)$$

sendo: E o potencial do metal no eletrólito em uma determinada condição, em V, E_{corr} é o potencial de repouso do mesmo metal no mesmo eletrólito, em V, ΔE é a polarização, que pode ser anódica ou catódica, também em V, a e b são constantes obtidas experimentalmente, e “ i ” é a densidade de corrente elétrica, em mA/cm². Quando as reações anódicas e catódicas acontecem em um metal, há polarização mutua.

Para os declives de Tafel anódicos tem-se a Equação 25:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (25)$$

sendo, $a_a = (-2,3RT / \beta nF) \log i_{corr}$ e $b_a = 2,3RT / \beta nF$.

Os declives de Tafel catódicos são dados pela Equação 26:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (26)$$

em que, $a_c = (-2,3RT / (1 - \alpha)nF) \log i_{corr}$ e $b_c = 2,3RT / (1 - \beta)nF$.

Extrapolando as retas de Tafel ao potencial de corrosão, será obtida a densidade de corrente de corrosão. A densidade corrente de corrosão, i_{corr} , está relacionada com a resistência a polarização, R_p , pelo coeficiente de Stern-Geary, B , da Equação 27 (DEAN, 2008):

$$i_{corr} = \frac{10^6 B}{R_p} \quad (27)$$

A dimensão de R_p é ohm.cm²; i_{corr} é $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, e B é V. O coeficiente de Stern-Geary está relacionado com as inclinações anódicas e catódicas de Tafel pela Equação 28 (DEAN, 2008):

$$B = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (28)$$

2.9.3. Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução. A técnica de

espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. A EIE é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio e sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos (ALVES et al., 1998).

A apresentação do resultado de EIE mais utilizada é o diagrama de Nyquist, que permite identificar, por exemplo, a resistência à polarização e a resistência ôhmica. O diagrama de Nyquist é constituído por um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (Z') ou termos resistivos e nas ordenadas a parte imaginária (Z'') ou termos capacitivos-indutivos (WOLYNEC, 2003). A Figura 7 ilustra o diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples com resistência à polarização, queda ôhmica e dupla camada elétrica como capacitor.

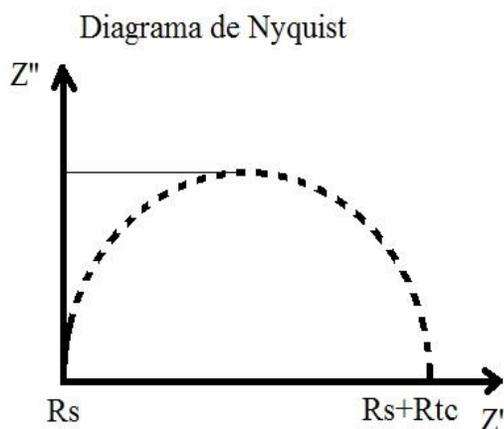


Figura 7. Diagrama de Nyquist para o sistema metal/eletrólito. (Adaptado de Wolyneec, 2013)

A representação de uma interface eletrificada simples, isto é, quando a interface se comporta até certo ponto analogamente a uma combinação em paralelo de um resistor R_{tc} e um capacitor C_{dc} , pode ser feita por um modelo de circuito equivalente ao da Figura 8. A R_{tc} representa a relação entre corrente e potencial associada com o processo de

transferência de carga, a C_{dl} representa a capacitância associada com a dupla camada elétrica, sendo ambos os parâmetros dependentes do potencial.

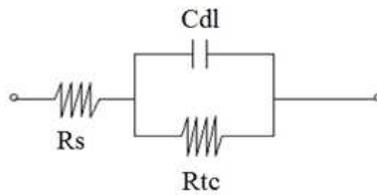


Figura 8. Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito. (Adaptado de Wolyneć 2013)

CAPÍTULO 3

Material e Métodos

3. Material e métodos

3.1. Preparação dos Substratos de Cobre

O substrato usado foi uma placa plana de cobre com dois centímetros de lado de um quadrado, o que resultou em oito cm² de área superficial e uma haste por onde foi acoplado ao eletrodo rotatório, como mostra a Figura 9 a seguir:

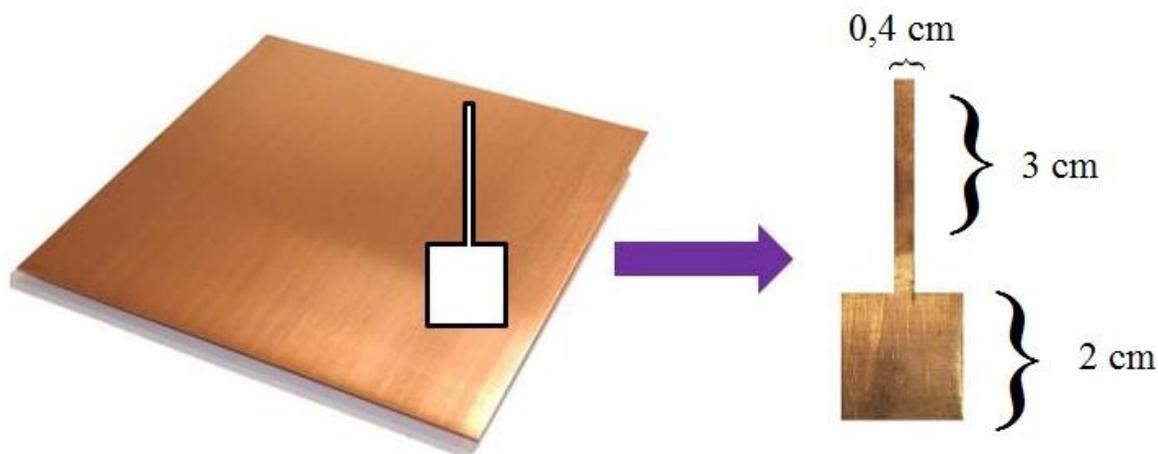


Figura 9. Corte do eletrodo de cobre com haste de 4 mm x 3 cm.

A preparação do substrato foi feita para permitir a qualidade da deposição da liga metálica. A limpeza visou remover sujidades ou materiais estranhos da superfície da placa. Alguns materiais como óleos, graxas, lubrificantes são destinados a proteger a superfície do material contra a corrosão, porém para o processo de eletrodeposição é necessário que a superfície metálica esteja livre desses materiais, a fim de assegurar a aderência das camadas de liga. Ainda que os resíduos sejam poucos, são suficientes para prejudicar a qualidade do revestimento. A limpeza inadequada pode comprometer os resultados, com depósitos insatisfatórios sem aderência e com manchas.

Após o corte foi realizado um tratamento mecânico com lixas 400 e 1200 mesh, para retirar a oxidação, nivelar e polir a superfície. Em seguida foi feito o tratamento químico, em cada substrato, tratando-os primeiro com NaOH 10%, para eliminar as gorduras e depois com H₂SO₄ 1%, para ativação da superfície. Lavando em seguida com água destilada, secando na estufa a 60°C, e resfriamento em dessecador. Foi aplicada uma camada de verniz incolor na haste, para limitar a área total de deposição em 8 cm². O substrato ficou 15 min no dessecador, a massa inicial do substrato foi medida em balança

analítica (Shimadzu – Modelo AUY220) e sua espessura determinada usando um micrômetro digital (Insize – Modelo 3530-25A). A Figura 10 apresenta o substrato antes e depois dos tratamentos mecânico e químico.

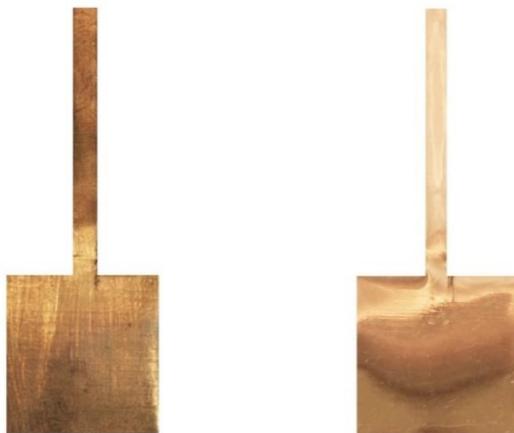


Figura 10. Substratos de cobre antes e depois dos tratamentos mecânico e químico.

3.2. Efluente

Foi utilizado um efluente gerado pela indústria de bijuterias da região metropolitana de São Paulo. Esse efluente é um banho de níquel desativado, que estava destinado para o tratamento convencional, um processo que envolve a neutralização química, seguida da precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos, gerando ao final do processo lamas residuais altamente concentradas que devem ser armazenadas em aterros especiais (BENVENUTI et al., 2015; LANZA E BERTAZZOLI, 2000; PEREIRA et al., 2010).

Atualmente, cresce o número de indústrias de folheados que removem do processo de eletrodeposição a etapa do banho de níquel, gerando com isso um passivo que deverá ser tratado. O descarte do banho de níquel também é um procedimento comum nas indústrias de bijuterias, pois após certo período de uso é necessário que a empresa realize a manutenção desse banho, ou seja, a correção das concentrações dos sais. Diante de um banho de níquel com o funcionamento inadequado e dificuldade de correção, é comum que as indústrias prefiram descartá-lo, ao invés de corrigi-lo, já que o banho de níquel possui um valor acessível.

O banho de níquel estudado era utilizado em tanques com chapas de aço revestido de PVC, ânodos de Níquel eletrolítico em cestas de titânio, acondicionadas com sacos de polipropileno de 5 micra. Este banho foi utilizado durante dez meses e era constituído na sua forma original por sulfato de níquel (NiSO_4) 250g/L, cloreto de níquel (NiCl_2) 60g/L, ácido bórico (H_3BO_3) 45g/L. As condições operacional eram densidade do banho, 1,22 g/cm^3 a 20°C, pH 3,8 a 4,6, temperatura de 55 a 60°C, resistência de Titânio, densidade de corrente catódica 3 a 8 A/dm^2 (banho parado) e densidade de corrente anódica menor que 2,5 A/dm^2 . A concentração de níquel presente nesse efluente foi determinada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), sendo esta concentração de 4,96 g/L de Níquel.

3.3. Ensaios de Eletrodeposição

Para obter a liga de Ni-W, ao efluente real foi adicionado, tungstato de sódio (Na_2WO_4), sal fonte de tungstênio, em concentrações de 0,075 a 0,3 mols/L. A densidade de corrente elétrica variou de 10 a 50 mA/cm^2 e a temperatura entre 25 e 60 °C. Para a realização de tais ensaios foi utilizado um eletrodo rotatório, modelo Pattern 616A da marca Princeton AppliedResearch, no qual o eletrodo de trabalho foi acoplado; um potenciostato/galvanostato modelo VersaStat3 da marca Princeton AppliedResearch, para controle da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo; um banho termostático, para controle da temperatura e um medidor de pH. As eletrodeposições foram realizadas usando rotação catódica entre 5 a 110 rpm, essas velocidades de agitação foram suficiente para manter a homogeneidade do banho durante o processo de eletrodeposição e também para auxiliar a liberação do gás hidrogênio evitando bolhas de hidrogênio aderidas na liga. O potenciostato foi utilizado na forma galvanostática. O sistema de eletrodeposição está representado na Figura 11.

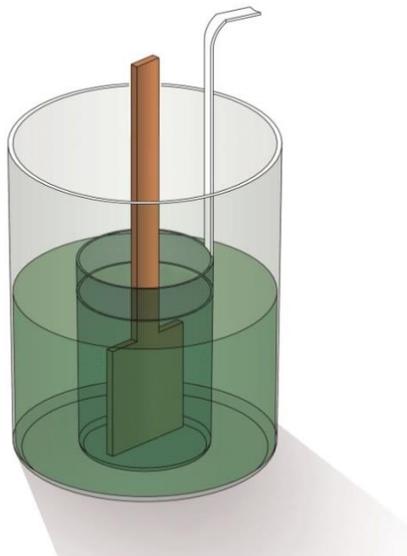


Figura 11. Representação esquemática da célula eletrolítica.

3.3.1. Rendimento Faradaico

O rendimento faradaico (ε) é uma grandeza que quantifica a carga elétrica utilizada para a realização da eletrólise. Neste trabalho o rendimento faradaico foi calculado a partir da massa de liga obtida, da carga elétrica utilizada e da composição química da liga obtida por EDX, conforme a Equação 29:

$$\varepsilon = \frac{m \cdot F}{i \cdot t} \sum \frac{n_j \cdot w_j}{M_j} \quad (29)$$

Sendo m a massa do revestimento em gramas (g), t o tempo de deposição em segundos (s), i a corrente total usada em Ampère (A), w_j a fração mássica de metal j na liga dada por EDX, n_j número de elétrons transferido por cada átomo de metal j , M_j a massa atômica do metal j em g/mol e F a constante de Faraday, 96.485 Coulomb/mol.

3.3.2. Porcentagem de remoção dos metais

A porcentagem de remoção do Níquel (%Rem) do banho foi calculada a partir das concentrações final (C_f) e inicial (C_i) do Níquel obtidas por Espectrofotômetro Digital UV-Visível (UV). A porcentagem de remoção foi calculada pela Equação 30:

$$\% \text{Remoção} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (30)$$

3.4. Análise cinética da remoção de Níquel

Na análise cinética da remoção de níquel do efluente, os experimentos de eletrodeposição foram realizados conforme planejamento experimental com duração de 3600 segundos, amostras de 250 μL foram removidas do banho eletrolítico, e a análise efetuada no espectrofotômetro UV-VIS. A partir dos dados, foram traçadas as curvas de decaimento da concentração de Níquel, as quais foram analisadas. Como resultado foi possível à determinação da Equação de velocidade.

3.5. Planejamento Experimental

O planejamento experimental permite a combinação de todas as variáveis envolvidas em determinado processo, com isso é possível determinar quais fatores exercem maior influência no desempenho. Esta técnica permitiu a obtenção de um modelo matemático apropriado para descrever o fenômeno de deposição. Por meio do planejamento foi possível obter a redução do número de experimentos, proporcionando a redução do tempo da pesquisa, redução do custo operacional, melhoria no rendimento do processo e concordância entre os valores obtidos e os valores pretendidos (BARROS et al., 2001). As variáveis a serem estudadas são determinadas de acordo com sua relevância para a resposta analisada e a possibilidade da mesma ser ou não controlada. Para realizar um planejamento fatorial deve-se inicialmente especificar quais os níveis em que cada fator deve ser estudado, ou seja, deve-se determinar os valores de cada variável que será explorada. Nas pesquisas experimentais, um ponto crítico que deve ser observado é a dimensão do erro experimental. O conceito de erro nesses casos está ligado a fatores fundamentais para a discussão dos resultados, como a validação da metodologia, a reprodutibilidade dos resultados e a quantificação da influência que cada fator tem sobre a variável resposta. O erro experimental aleatório é produto de flutuações imprevisíveis causadas mesmo quando o procedimento experimental é rigorosamente obedecido (BARROS et al., 2001). A

estimativa do erro experimental pode ser feita de duas formas: o erro puro e o erro residual. O erro puro é o cálculo do desvio padrão para amostras duplicadas ou triplicadas de forma autêntica (RUNGER E MONTGOMERY, 2002). O erro residual é calculado a partir dos efeitos, geralmente de interações de fatores, que não foram usados para descrever o modelo estatístico, ou efeitos residuais. Quando há restrições de tempo, reagentes, insumos, para realização dos experimentos em duplicatas ou triplicatas, pode-se realizar repetições dos ensaios somente no ponto central, fazendo no mínimo 3 repetições para que o cálculo do erro tenha pelo menos 2 graus de liberdade. Assim, o desvio padrão calculado para os experimentos dos pontos centrais, são entendidos como sendo o de todos os experimentos do planejamento, o que se verifica como sendo uma consideração razoável na prática (BARROS et al., 2001).

3.5.1. Planejamento Fatorial 2^3

A metodologia de planejamento experimental 2^3 foi utilizada para avaliar o processo de eletrodeposição da liga Ni-W sobre o substrato de cobre. Analisou-se a influência de três variáveis, Concentração do Na_2WO_4 (C), densidade de corrente elétrica (I) e temperatura do banho (T) sobre rendimento faradaico e remoção de níquel.

O método envolveu $2^3 = 8$ experimentos, com 3 experimentos no ponto central, totalizando 11 ensaios. Para aperfeiçoar as variáveis foram avaliados dois níveis diferentes (-1 e +1) em cada um dos ensaios realizados. Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da eficiência de deposição.

As faixas de investigação para concentração do Na_2WO_4 , densidade de corrente e temperatura foram adotadas de acordo com relatos na literatura (PORTO, ALVIM e DE ALMEIDA NETO, 2017) e estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2. Valores reais e codificados das variáveis do planejamento experimental 2^3 para liga de Ni –W.

Variáveis	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Concentração Na_2WO_4 (C_w)	0,075	0,1875	0,3
Densidade de corrente (mA/cm^2)	10	30	50
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25	42,5	60

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático. O pH da solução foi ajustado sempre que necessário adicionando ácido nítrico e/ou hidróxido de amônio a 0,1 mol/L, no banho. Os valores de pH foram medidos em um pHmetro da marca QUIMIS.

3.6. Caracterização

A caracterização das placas de cobre revestidas com as ligas de tungstênio visou determinar a composição da liga, identificar a cristalinidade, homogeneidade, obter a topografia dos depósitos e identificar estiramentos de ligações metálicas. A seguir são apresentados os métodos que foram utilizados para caracterizar as ligas metálicas de Ni-W.

3.6.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica que permite o estudo de um sólido em nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos (STAT SOFT, 2004). Esta análise foi utilizada para descrever a cristalinidade das ligas de Ni-W. O método de varredura consiste na incidência dos raios X sobre a amostra depositada (área 8 cm^2), sobre o substrato de cobre. O aparelho que foi utilizado é da marca Philips, modelo X'PERT com radiação $K\alpha$ do cobre, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (LRAC/FEQ/UNICAMP).

3.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. O Microscópio convencional apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo.

O princípio de funcionamento de um Microscópio Eletrônico consiste em um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que explora a superfície da amostra, ponto a ponto, por varredura em linhas sucessivas, onde o sinal é transmitido a um detector e este a uma tela catódica. As bobinas de exploração eletromagnéticas, alimentadas por um gerador de varredura, fazem com que o feixe explore superfície da amostra aproximadamente de 10 em 10 nm. O sinal de imagem resulta da interação do feixe de elétrons incidente com a superfície da amostra. O detector é quem recebe o sinal e modula o brilho do monitor, permitindo a observação (DEDAVID et al. , 2007).

A partir de observações das imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível verificar a morfologia das ligas depositadas, bem como a presença de trincas e/ou bolhas no depósito. Micrografias foram obtidas no microscópio, com mapeamento dos metais eletrodepositados que foram obtidos pelo espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), acoplado ao MEV

O EDS (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia, EDX, também conhecido por EDS-Espectroscopia de Energia Dispersiva) usa um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio e mede a energia associada às transições eletrônicas de elétrons dos orbitais internos dos átomos. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos está presente naquele ponto. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição química da amostra, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos encontrados.

As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo LEO 440i do LRAC/FEQ/UNICAMP. Foram realizadas ampliações de 50, 500, 1500 e 5000 vezes, sendo que em pelo menos uma delas foi feita um mapeamento dos metais tungstênio e níquel.

3.7. Ensaio Eletroquímicos de Corrosão

Os métodos extrapolação das retas de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica especificada na norma ASTM G 106 – 98 (2010) foram utilizados neste trabalho para avaliação da resistência à corrosão dos recobrimentos metálicos obtidos.

Para execução dos ensaios, foi utilizado um potenciostato/galvanostato VersaStat3 da marca Princeton Applied Research, uma célula eletroquímica de corrosão de três eletrodos e solução de NaCl a 3,5 % (m/v). A Figura 12 apresenta a montagem experimental que foi empregada no desenvolvimento deste trabalho.

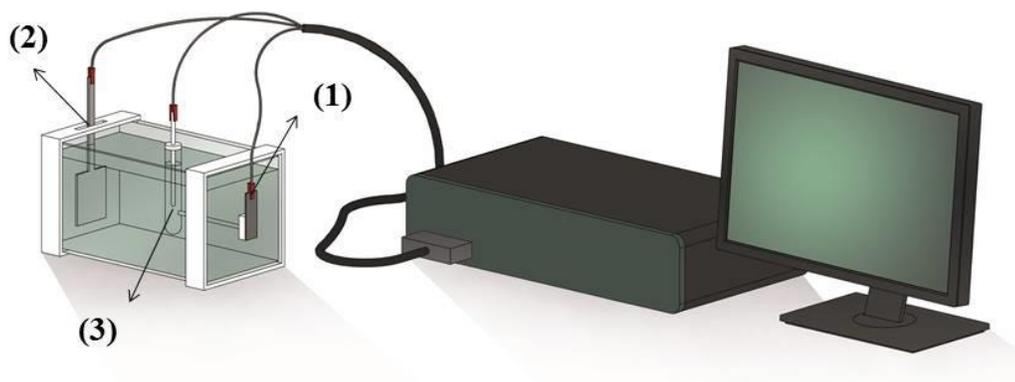


Figura 12. Esquema da célula de corrosão.

A placa de cobre (1) revestida pelas ligas é posicionada na extremidade do dispositivo onde somente uma área circular de 1 cm^2 da placa é exposta ao interior da célula. Após o sistema ser vedado, a solução de NaCl foi inserida até que ultrapasse o nível do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo (2) que consiste em uma placa quadrada de platina. O eletrodo de referência (Ag, AgCl/KCl 3,5 mol/L, 0,205V) (3) tem uma conexão direta com a placa de cobre por meio de um capilar de Luggin. Este atalho visa à diminuição do efeito da polarização ôhmica. O sistema, após montado, foi conectado ao potenciostato e deixado em circuito aberto por 1 hora, afim de que entre em equilíbrio (CONRAD et al., HEGDE et al., 2010).

Nos ensaios de extrapolação das retas de Tafel foi aplicado potenciais entre a faixa de -250mV a 250mV em torno do potencial de circuito, e velocidade de varredura de 10

mV/s. No teste de Espectroscopia de impedância eletroquímica foi aplicado o potencial medido em circuito aberto por uma hora com a amplitude de 10 mV, variando a frequência de 1.000.000 Hz a 0,01 Hz.

Com as análises dos dados obtidos por meio da extrapolação das curvas de Tafel foi possível obter valores para resistência de polarização (R_p), potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}). Pelo software Spectrum Analyzer os diagramas de Nyquist obtidos pelos os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica obteve-se um sistema elétrico equivalente e os parâmetros de simulação.

3.8. Análise da influência da rotação na taxa de deposição

Na análise da influência da rotação na taxa de deposição, os experimentos foram realizados com os parâmetros ótimos para as ligas metálicas eletrodepositadas, concentração de tungstato de sódio 0,075 mol/L, densidade de corrente 20 mA/cm² e temperatura 25°C. Os valores de rotação por minuto foram variados entre 5, 20, 35, 50, 65, 80, 95 e 110. As análises mais importante foram avaliadas por DRX e a partir desse resultado foi possível calcular por meio da Equação 7 a taxa de deposição do Níquel e do tungstênio. Os valores das taxas de deposição real foram obtidos pela divisão da massa final do metal depositada no substrato pelo tempo total do ensaio.

Capitulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados e discussão

4.1. Estudo do efluente

4.1.1. Composição do Efluente

A Tabela 3 apresenta a composição do efluente industrial, os dados foram fornecidos pelo boletim técnico da empresa que disponibilizou o efluente. O banho eletrolítico estudado esteve em atividade por aproximadamente 10 meses. Os parâmetros utilizados durante a operação do mesmo eram de pH 3,8 a 4,6, temperatura de 55 a 60°C, resistência de titânio, densidade de corrente catódica 3 a 8 A/dm² e densidade de corrente anódica menor que 2,5 A/dm².

Tabela 3. Composição do efluente.

Reagentes	Concentração (g/L)
Sulfato de níquel (NiSO ₄)	250
Cloreto de níquel (NiCl ₂)	60
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	45

O efluente foi avaliado quanto à concentração de metais por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), e os resultados confirmaram a presença de níquel na concentração de 4,96 g/L.

Verificou-se, portanto, que o metal presente no efluente está acima do limite permitido pela legislação CONAMA 430/11 (2 mg/L). Desta forma, os estudos realizados nesse trabalho focaram na remoção de níquel por este metal estar presente no efluente estudado em quantidades relevantes.

4.1.2. Definição da concentração de Níquel

A fim de conhecer melhor a capacidade do efluente foram realizados testes de eletrodeposição somente com o resíduo diluído em água. Foram fixados valores para os parâmetros utilizados no potenciostato, corrente de 400 mA (50 mA/cm²); agitação mecânica de 35 rpm; tempo de eletrodeposição de 30 min (PORTO, ALVIM, DE ALMEIDA NETO, 2017) Todos os ensaios foram feitos em duplicatas. As concentrações de efluente testadas estão apresentadas a seguir.

1. 100% resíduo (50 mL);
2. 75% resíduo (37,5 mL resíduo e 12,5 mL água);
3. 50% resíduo (25 mL resíduo e 25 mL água);
4. 25% resíduo (12,5 mL resíduo e 37,5 mL água).

A Tabela 4 apresenta os pHs iniciais dos banhos eletrolíticos de todos os experimentos, bem como a temperatura. Ao final do procedimento foi determinada a massa, a espessura, o rendimento faradaico das ligas, conforme apresentado a seguir.

Tabela 4. Propriedades específicas do banho eletrolítico e das ligas eletrodepositadas.

Exp.	pH	Liga(g)	Espessura (mm)	Temperatra (°C)	Fator de diluição	Rendimento Faradaico (%)	Desvio Padrão
1A	4,1	0,1956	0,075	27	1	89,31	0,63
1B	4,1	0,1709	0,031	26	1	78,03	
2A	4,7	0,1876	0,048	27	1,33	84,15	0,75
2B	4,7	0,1843	0,039	25	1,33	85,66	
3A	5,2	0,1635	0,028	27	2	3,38	0,52
3B	5,3	0,0097	0,008	28	2	4,42	
4A	6,0	0,0109	0,008	25	4	4,98	1,31
4B	6,0	0,0042	0,008	28	4	1,92	

De acordo com os valores de eficiência da Tabela 4 e a aparência dos revestimentos, quanto mais concentrado o banho, melhores foram os resultados obtidos referentes à espessura, eficiência e desvio padrão para as ligas metálicas. A Figura 13 apresenta a imagem dos ensaios realizados com as diferentes concentrações do efluente.

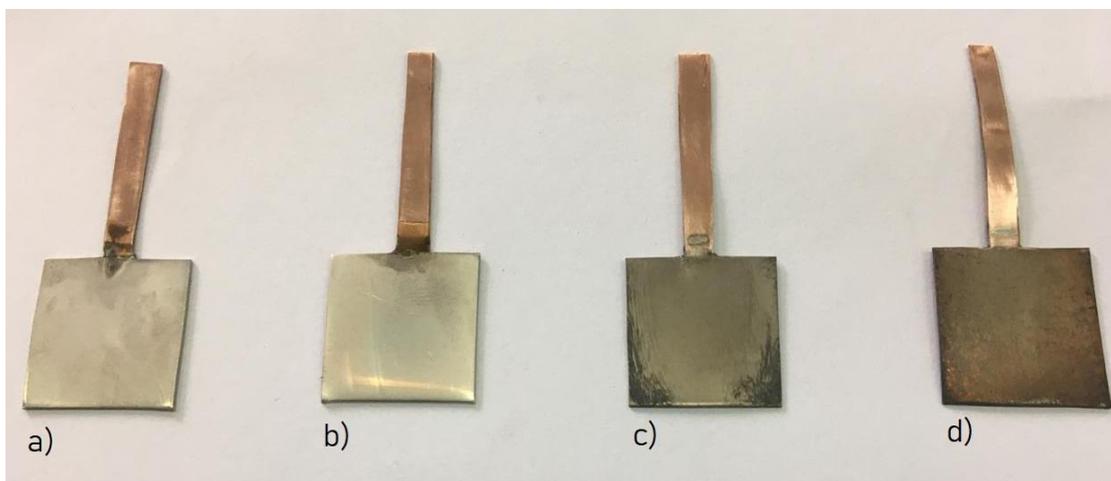


Figura 13. Imagens da eletrodeposição do efluente de níquel a) sem diluição b) com 75% de resíduo c) com 50% de resíduo d) com 25% de resíduo.

A adição de água alterou a solubilidade de componentes do banho aumentando o pH do mesmo, conforme Tabela 4. Sendo assim, reações secundárias podem ter sido facilitadas, originando compostos que atrapalharam a redução dos íons Ni^{2+} e o aspecto da camada do revestimento. Além disso, é evidente que, à medida que se aumentou a quantidade de água, aumentou o volume de resíduo. A concentração de níquel em solução foi reduzida com a diluição, levando a uma eficiência reduzida. Uma vez que este cálculo expressa a quantidade de energia fornecida para a redução de Ni^{2+} para Ni^0 .

A remoção de níquel do efluente industrial foi, porém certa, pois a mistura ficou com tom mais claro, evidenciando visualmente que parte do material presente foi removida. A Figura 14 apresenta a imagem do resíduo diluído antes e depois do processo de eletrodeposição.

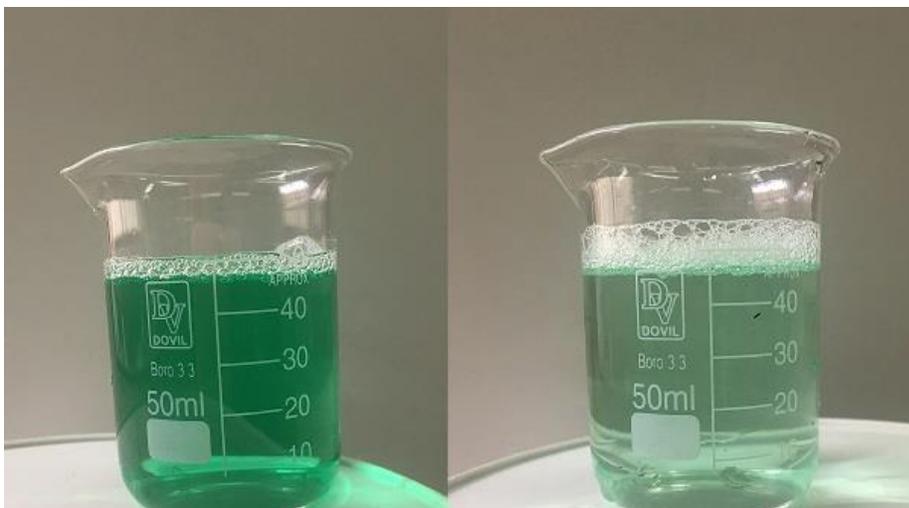


Figura 14. Solução do efluente evidenciando a remoção de níquel.

4.2. Estudos da diluição do Tungstato de sódio (Na_2WO_4)

Conforme determinado anteriormente as soluções de efluente mais concentradas apresentaram melhor desempenho na deposição das ligas metálicas. Foram testadas diferentes concentrações do sal Na_2WO_4 . Em alguns testes, o banho não apresentou corpo de fundo no recipiente, mas a solução se apresentava turva, indicando a presença de cristalitos. Outro agravante encontrado foi que a adição do tungstato de sódio elevou o pH da solução para em torno de 7 a 8. Pela Tabela 4 pHs acima de 5 não são considerados ideais para eletrodeposição desse efluente.

Diante destas observações foi estabelecido adicionar à solução o citrato de amônio como agente complexante. Os agentes complexantes também chamados de ionóforos possuem elétrons livres, ou seja, pares eletrônicos não compartilhados. De acordo com a posição desses heteroátomos, obtém-se uma conformação que apresenta uma cavidade, permitindo a entrada de íons metálicos, resultando na formação do complexo.

Os íons que possuem carga positiva são atraídos pelos pares eletrônicos livres, dispostos simetricamente em relação à cavidade, se “ligando” ao composto devido à ação de forças eletrostáticas. O complexo formado transporta os íons de um meio para outro, devido às mudanças em suas propriedades físicas e por meio de meios adequados (solventes). O uso do citrato de amônio como agente complexante possibilitou a formação de complexos estáveis com o sal tungstato de sódio, promoveu a solubilização deste sal inorgânico, que de maneira usual não ocorreria. Além da presença do agente complexante

diminuiu o valor de pH em torno de 3 a 4. Na Figura 15 tem-se a distribuição das espécies metálicas de Ni, em função do pH e em solução aquosa com a presença do citrato.

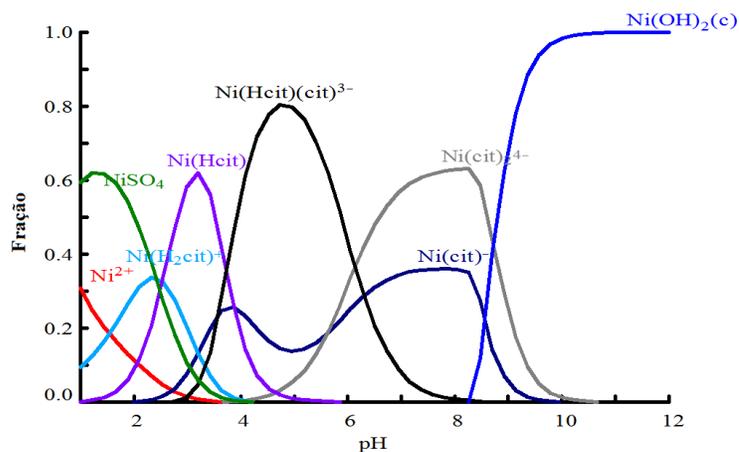


Figura 15. Diagrama das espécies de Ni obtido pelos softwares Hydra e Medusa.

Com esses diagramas verificou-se que, as espécies químicas Ni²⁺ formam complexos com os ânions citrato na faixa de pH que vai de 4, 5 a 7, o complexo obtido nessa faixa de pH é quase exclusivamente a forma Ni(cit)⁻. A formação do complexo de níquel é importante, pois se acredita que é o precursor para deposição da liga de Ni-W.

4.3. Estudo dos parâmetros para eletrodeposição e remoção de níquel

Foram obtidos como resposta do planejamento fatorial completo 2³ o rendimento faradaico do processo e a porcentagem de remoção de níquel calculados de acordo com as Equações 28 e 29. Os resultados do planejamento fatorial completo 2³ para cada experimento, juntamente com os parâmetros utilizados e determinados pelos planejamentos experimentais são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de rendimento faradaico e remoção obtidos no planejamento 2³.

Experimento	C _w (mol/L)	i (mA/cm ²)	Temp, (°C)	Massa (g)	Espessura (mm)	Rendimento (%)	C _{inicial} Ni (g/L)	C _{final} Ni (g/L)	Remoção (%)
1	0,075	10	25	0,0031	0,018	3,5	6,2	4,7	24
2	0,3	10	25	0,0172	0,031	19,37	5,9	4,6	20
3	0,075	50	25	0,0419	0,011	9,49	6,1	4,3	29
4	0,3	50	25	0,1114	0,052	25,3	6,2	3,2	48
5	0,0,75	10	60	0,0060	0,001	6,8	5,7	4,19	26
6	0,3	10	60	0,0413	0,033	46,9	6,1	2,9	52
7	0,0,75	50	60	0,134	0,007	30,46	5,4	4,25	21
8	0,3	50	60	0,1913	0,077	43,07	6,1	4,33	29
9	0,1875	30	42,5	0,0779	0,094	29,53	5,5	3,02	45
10	0,1875	30	42,5	0,089	0,018	29,58	5,4	3,9	46
11	0,1875	30	42,5	0,0763	0,010	31,51	6,1	2,74	52

Conforme o estudo de remoção de níquel de um efluente da galvanoplastia realizado por Porto et. al. (2017) a eletrodeposição da liga Ni-W apresentou uma porcentagem de remoção de níquel de 36,78%, porém o processo teve duração de 300 minutos. A faixa de estudo dos parâmetros utilizados apresentados na Tabela 5 resultou numa remoção de Níquel acima de 50% e com duração de eletrodeposição de 1 hora. Nos Anexos são apresentados estudos preliminares que indicaram um aumento na remoção de Ni, com o tempo de eletrodeposição, no entanto, após 1 hora o revestimento facilmente se desprende do substrato, o que não é adequado para uma liga de propriedade anticorrosiva. Já foi reportado a remoção de até 98% de níquel pelo processo de eletrodeposição com duração de 6 horas (GRIMSHAW, P. et. al, 2011). Na precipitação química, a remoção de níquel atinge 100%; no entanto requer um tempo maior de pelo menos 24 horas, o que pode variar de acordo com o estudo com aplicação de sílica xerogel, cujo tempo de tratamento foi 72 horas (WANG, R. et. al., 2019). No tratamento de troca iônica, mesmo sendo rápido, a resina utilizada no processo de síntese não é ecológica e a principal desvantagem é o gasto de produtos químicos para regeneração desses sorventes (HUMELNICU, D. et. al.,2020). No entanto, remoções altas de Ni, como $99,5 \pm 0,2\%$, podem ser alcançadas por este tratamento (IBRAHIM, Y. et. al., 2019)

A avaliação dos dados da Tabela 5 foi realizada por meio por meio do *software Statistica® 8.0*, considerando erro puro, limite de confiança de 95%. Desta forma obtendo os modelos para a eficiência de deposição e a porcentagem de remoção e ANOVA utilizado para analisar a significância e ajuste dos modelos.

A análise estatística indicou que as três variáveis influenciaram o rendimento faradaico, com efeitos significativos e interações entre eles. A temperatura e a concentração de tungstato de sódio apresentou o maior efeito, pois o aumento das duas variáveis em conjunto proporcionou maior rendimento faradaico, como mostrado na Figura 16, que fixou a densidade de corrente elétrica no ponto central (30 mA/cm²)

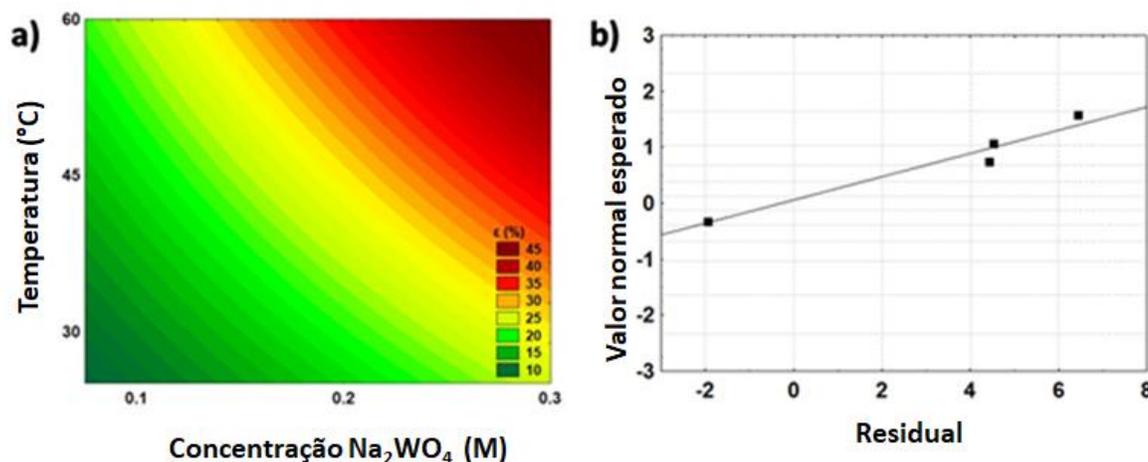


Figura 16. a) Contadores de resposta para a variável concentração de Na₂WO₄ e temperatura; b) Probabilidade normal versus resíduo.

Conforme indicado pela cor vermelha nos contornos da resposta, o rendimento faradaico perto de 45% é alcançados com a concentração de Na₂WO₄ de 0,3 mol/L e 60 ° C. O modelo provou ser significativo de acordo com a Figura 16 b, que indica a distribuição normal de resíduos, mostrando a maioria dos pontos organizado ao longo da linha reta. A análise estatística provou ser um ferramenta útil capaz de descrever a eletrodeposição de ligas metálicas, de acordo com vários estudos (COSTA, J.M, ALMEIDA NETO, A. F., 2019; CARPANEDO DE MORAIS NEPEL, T, et. al. 2020; BALDESSIN, C. F. et. al., 2018)

Os gráficos de Pareto na Figura 17 apresentam que os fatores, assim como a combinação deles, influenciam com 95% de confiança no rendimento faradaico e remoção de níquel, sendo os números 1, 2 e 3 representantes, respectivamente, da concentração de tungstato de sódio, temperatura e corrente elétrica. A análise dos efeitos apontou ainda que a concentração de tungstato de sódio é o parâmetro cujo aumento está diretamente proporcional ao rendimento faradaico. O aumento da concentração também influencia a porcentagem de remoção, porém a interação da densidade de corrente com a temperatura tem um maior efeito na resposta sendo inversamente proporcional.

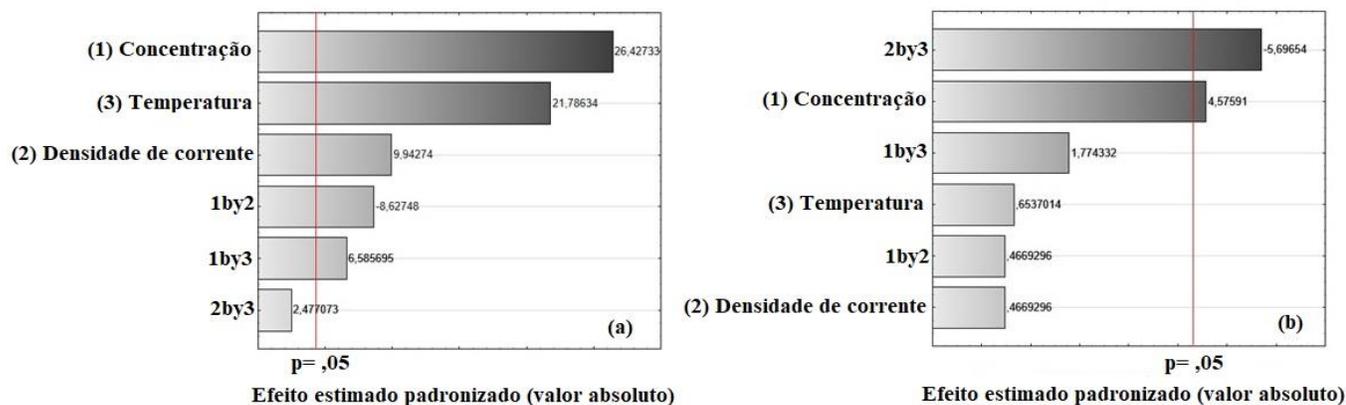


Figura 17. a) Gráfico de Pareto considerando a resposta do rendimento faradaico. (b) Gráfico de Pareto considerando a resposta da remoção de Ni.

Após usar o *backwardelimination* analisar os resultados da influência dos fatores estudados na resposta do rendimento faradaico e remoção obteve-se as Tabelas 6 e 7.

Tabela 6. Tabela ANOVA dos resultados do rendimento faradaico do planejamento.

Fonte de variação	SQ	(SS)	Soma	Nº	grau	de	MQ (MS)	Média
	Quadrática			liberdade (df)			Quadrática	
Regressão		1770,8		5			354,1	
Resíduo		214,2		5			42,8	
Falta de ajuste		211,7		3			70,5	
Erro puro		2,5		2			1,25	

Tabela 7. Tabela ANOVA dos resultados da porcentagem de remoção do planejamento.

Fonte de variação	SQ	(SS)	Soma	Nº	grau	de	MQ (MS)	Média
	Quadrática			liberdade (df)			Quadrática	
Regressão		0,0823		6			0,013	
Resíduo		0,0835		4			0,020	
Falta de ajuste		0,0807		2			0,040	
Erro puro		0,0028		2			0,001	

A Equação 31 e 32 apresentam os modelos matemáticos respectivamente do rendimento faradaico e a remoção, sendo estes significativos, segundo os testes de Fisher realizados a partir dos resultados da análise de variância.

$$E: 25,04 + 21,095 \cdot C + 7,93i + 17,39 \cdot T - 6,88 \cdot C \cdot i + 5,25 \cdot C \cdot T \quad (31)$$

$$\text{Rem}: 0,35 + 0,12 \cdot C + 0,012 \cdot i + 0,017 \cdot T + 0,012 \cdot C \cdot i + 0,04 \cdot C \cdot T - 0,15 \cdot i \cdot T \quad (32)$$

Sendo que E é o rendimento faradaico, Rem é a remoção, C, i e T são, respectivamente, os valores codificados dos níveis dos parâmetros, concentração de tungstato, corrente e temperatura.

Os resultados foram avaliados pelos testes de Fisher, o fator F calculado para o rendimento faradaico teve valor de 8 e o fator F tabelado tem o valor de 1,5, indicando que o modelo estatístico empírico obtido é significativo e preditivo, uma vez que para ser preditivo o valor F calculado deve ser cinco vezes maior que o tabelado. Assim, o modelo pode ser utilizado na predição da resposta de novos experimentos, dentro da faixa estudada. O valor de F calculado para remoção teve valor 0,65 e o tabelado 6,16. O modelo para essa resposta não é considerado preditivo. A ampla faixa escolhida para os níveis dos fatores do planejamento pode ser uma justificativa para a falta de predição do modelo. No entanto os resultados permitem afirmar que os fatores influenciaram significativamente na remoção.

Após os resultados do planejamento e o modelo matemático linear que descreve o comportamento do rendimento faradaico e porcentagem de remoção é possível apresentar as superfícies de resposta. A Figura 18 apresenta a superfície de resposta obtida com a concentração de tungstato e a densidade de corrente fixados no ponto central (temperatura de 42,5°).

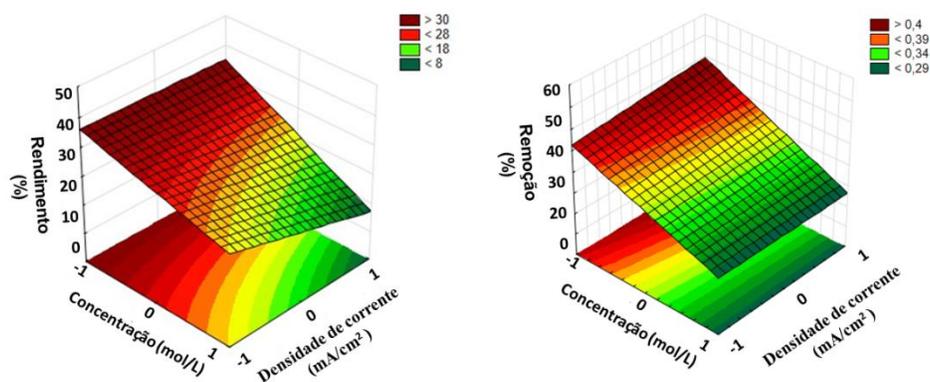


Figura 18. Superfícies de respostas ilustrando a influência das variáveis.

4.4. Morfologia e composição

A caracterização dos revestimentos foi realizada por meio de micrografias, composições e difratograma de todos os revestimentos. Para o experimento 6 não foi possível obter as micrografias devido ao desprendimento do revestimento. Os diferentes tipos de depósitos obtidos e os difratogramas estão apresentados nas micrografias das Figuras 19, 21, 23 e 24 sendo os resultados de composição apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados de rendimento faradaico, porcentagens de remoção e composição química dos recobrimentos contendo Ni.

Experimento	C_w (mol/L)	i (mA/cm ²)	Temp. (°C)	Massa (g)	Rendimento %	Remoção %	Composição
1	0,075	10	25	0,0031	3,5	24	76Ni/24W
2	0,3	10	25	0,0172	19,37	20	69Ni/31W
3	0,075	50	25	0,0419	9,49	29	82Ni/18W
4	0,3	50	25	0,1114	25,3	48	88Ni/12W
5	0,0,75	10	60	0,0060	6,8	26	86Ni/14W
6	0,3	10	60	0,0413	46,9	52	90Ni/10W
7	0,0,75	50	60	0,134	30,46	21	88Ni/12W
8	0,3	50	60	0,1913	43,07	29	68Ni/32W
9	0,1875	30	42,5	0,0779	29,53	45	78Ni/22W
10	0,1875	30	42,5	0,089	29,58	46	78Ni/22W
11	0,1875	30	42,5	0,0763	31,51	52	80Ni/20W

A Tabela 8 mostra os resultados das porcentagens de remoção, de massas depositadas e das composições da liga Ni-W. De acordo com a Tabela 8, o rendimento faradaico não é diretamente proporcional à remoção de Ni do banho eletrolítico. Comparando os dados do Experimento 1 (rendimento -3,5% e remoção de Ni -24%) com Experimento 2 (rendimento- 19,4% e remoção de Ni - 20%) não existe relação entre essas respostas, uma vez que o rendimento faradaico está relacionado carga elétrica usada durante o processo de eletrodeposição. Para a análise de remoção de Ni, o aumento da concentração de Na_2WO_4 influenciou a porcentagem de remoção; no entanto, o maior efeito sobre essa resposta foi a interação da densidade da corrente elétrica com a temperatura, sendo inversamente proporcional, ou seja o aumento dessas variáveis diminuiu a porcentagem de remoção.

A Figura 19 apresenta as micrografias do Experimento 2 (concentração de tungstato de sódio 0,3 mol/L, densidade de corrente 10 mA/cm², 25°C) e do Experimento 8 (concentração de tungstato de sódio 0,3 mol/L, densidade de corrente 50 mA/cm², 60°C). Ambos apresentam a mesma quantidade de concentração de sal e diferem no valor da temperatura (T) e densidade de corrente (i). Por meio das micrografias é possível observar a presença de trincas nos experimentos, o aumento de T e i são diretamente proporcional ao aumento de trincas, evidenciando que o Experimento 8 apresenta maior tensão superficial do que o Experimento 2.

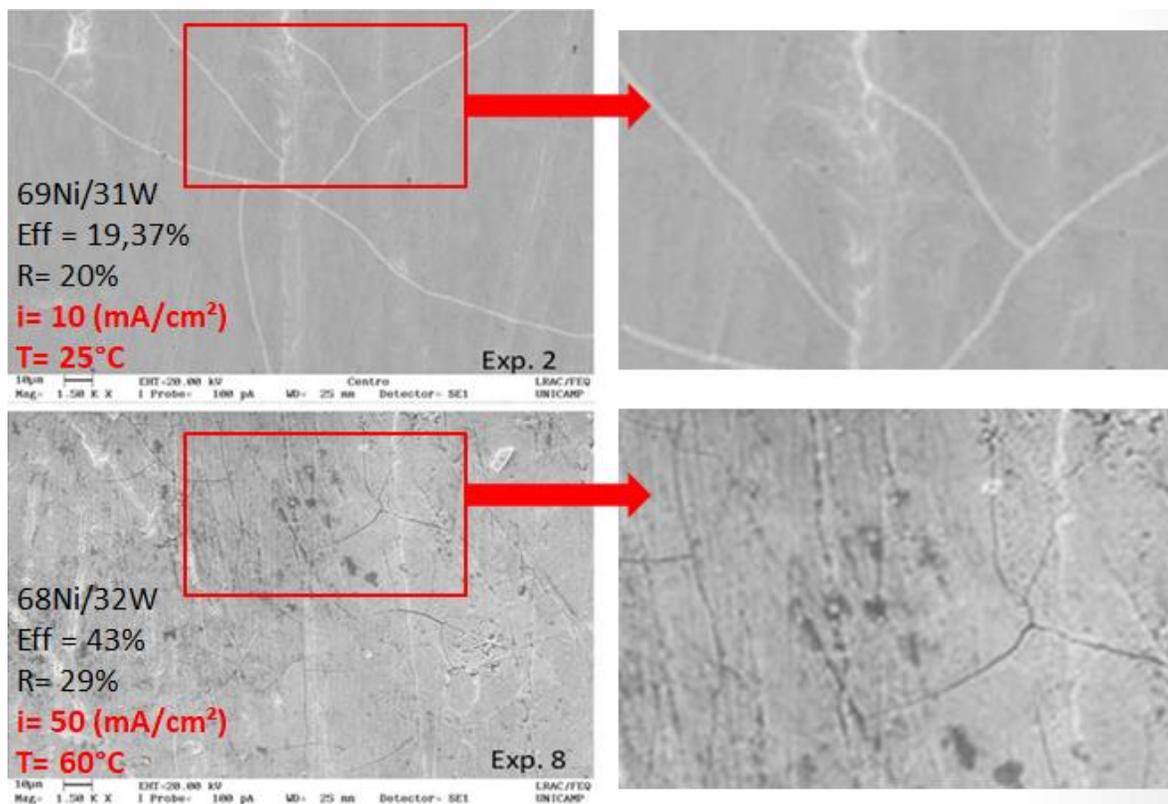


Figura 19. Micrografias ampliadas 10 μm do Experimento 2 e do Experimento 8.

A Figura 20 apresenta os difratogramas do Experimento 2 (concentração de tungstato de sódio 0,3 mol/L, densidade de corrente 10 mA/cm^2 , 25°C) e do Experimento 8 (concentração de tungstato de sódio 0,3 mol/L, densidade de corrente 50 mA/cm^2 , 60°C).

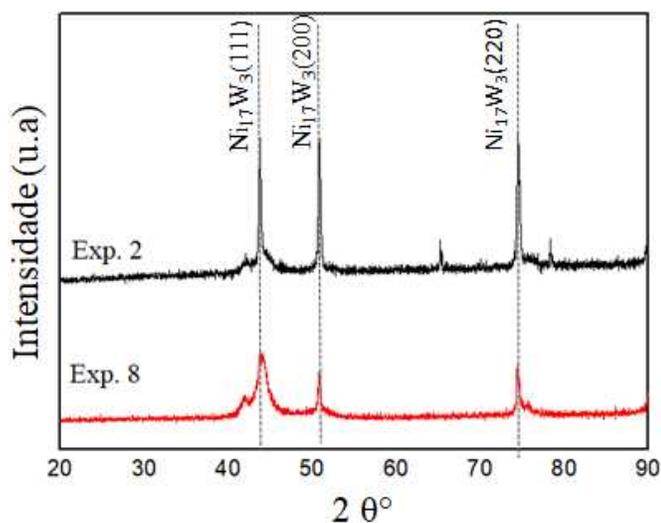


Figura 20. Difratogramas dos Experimentos 2 e 8.

Os três principais picos de alta intensidade que os difratogramas apresentam são em $2\theta = 43, 50, \text{ e } 75^\circ$ referentes, os planos cristalográficos (111), (200) e (220) da estrutura cúbica de face centrada da liga Ni_{17}W_3 (JCPDS no 65-4828). O plano (111) evidencia a estrutura Ni-W, visto que não há picos referentes à estrutura cubica de corpo centrado (ccc) do tungstênio (W) é possível afirmar que o W incorporado na matrix do Ni. (ARGAÑARAZ et al.,2012). O plano (200) representado no pico 50° refere-se tanto ao níquel puro como ao composto Ni_4W (SRIDHAR et al.,2005). O plano (220) representa um dos planos cristalográficos da estrutura cfc (FARZANEH et al. 2011).

Por meio da comparação dos difratogramas dos Experimento 2 (69% em massa de Ni / 31% em massa de W) e 8 (68% em massa de Ni / 32% em massa W) pode-se afirmar que a elevação da temperatura e densidade de corrente contribuíram para a redução da intensidade dos picos, indicando uma transformação de fase. A diminuição do pico em (220), devido o aumento da corrente também foi observado por Farzaneh et al. 2011. Embora os experimentos 2 e 8 possuam composição metálica semelhante, as estruturas físicas dos depósitos são diferentes, existe uma relação com o aumento das variáveis temperatura e densidade de corrente aplicada com o aumento da quantidade de rachaduras.

A seguir é apresentada a Figura 21 com as micrografias e difratograma do Experimento 1 (concentração de tungstato de sódio 0,075 mol/L, densidade de corrente 10 mA/cm², temperatura 25°C) e do Experimento 10 (concentração de tungstato de sódio 0,075 mol/L, densidade de corrente 30 mA/cm², temperatura 42,5°C).

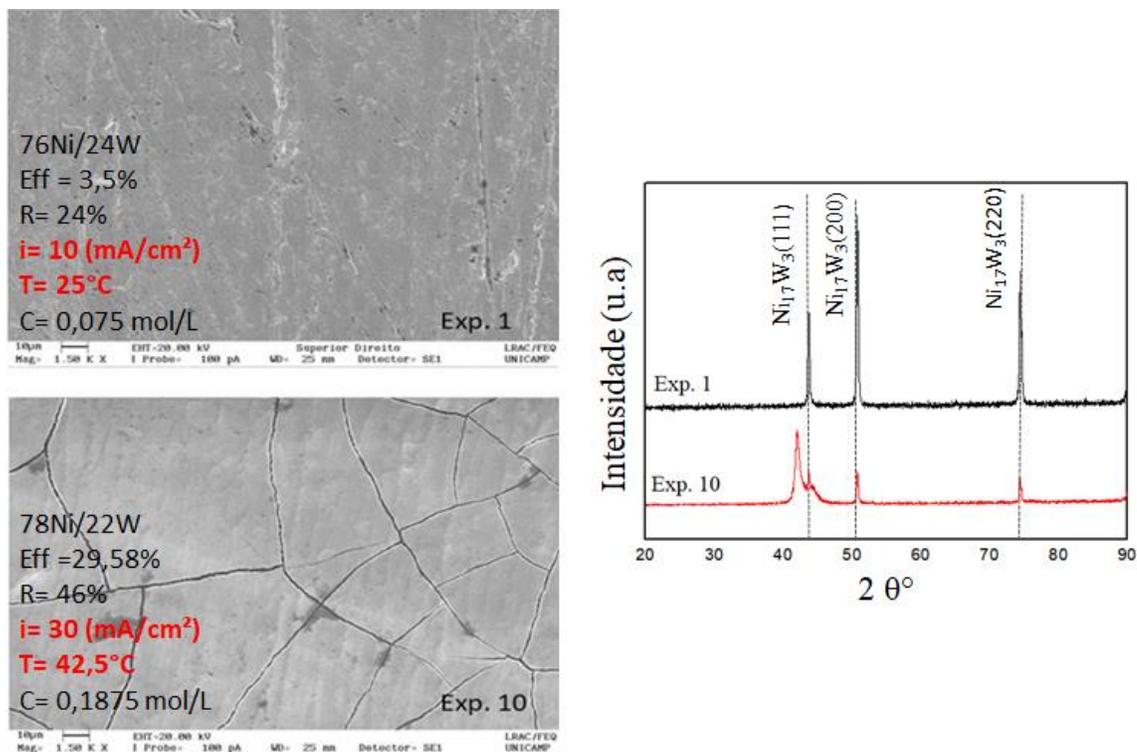


Figura 21. Micrografias ampliadas 10 μm e difratogramas do Experimento 1 e do Experimento 10.

A comparação desses dois experimentos apontam comportamento semelhante a comparação dos Experimentos 2 e 8 evidenciando que o aumento da T e i resultam na presença de trincas e na redução dos picos dos difratogramas. No Experimento 10, ficou evidenciada a formação de dois picos muito próximos e ambos são identificados pelo plano (111). Importante ressaltar que a composição de ambos os experimentos são muito semelhantes sendo a composição do Experimento 1, 76Ni/24W e do Experimento 10, 78Ni/22W.

A Figura 22 apresenta os difratogramas dos Experimentos 3, 4, 5 e 7. Por meio das técnicas de MEV-DRX é possível afirmar que todos os difratogramas obtidos indicaram que todos os depósitos são cristalinos e constituídos de NiW.

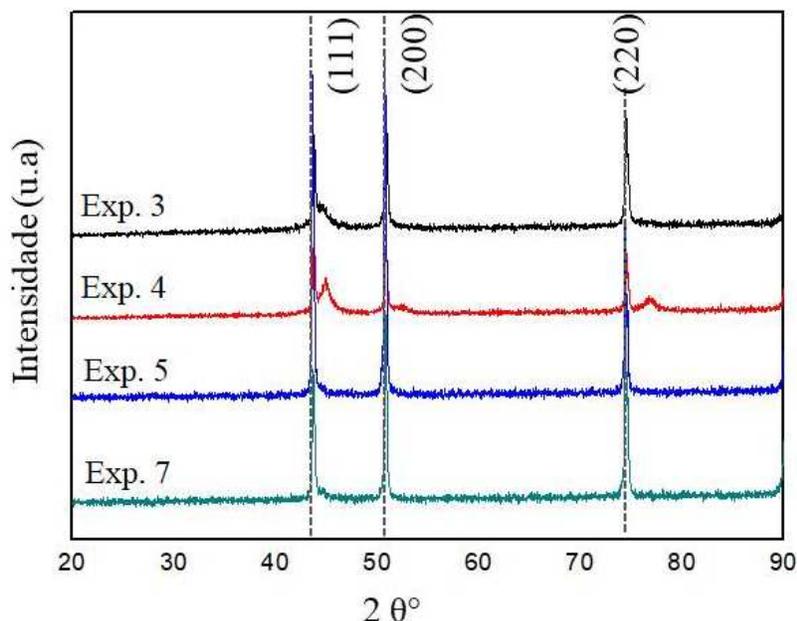


Figura 22. Difratogramas dos Experimentos 3, 4, 5 e 7.

A predominância do níquel na composição das ligas influencia na formação cristalina dos revestimentos. A amorfização das estruturas é pouco provável com altas concentrações de níquel independente dos parâmetros de eletrodeposição (BALDESSIN et al., 2018).

O tamanho do cristalito foi calculado pela Equação 33, equação de Scherrer.

$$t_c = \frac{0,9 * 180 * \lambda}{3,14 * \beta * \cos \theta_c} [nm] \quad (33)$$

sendo, k , o fator de figura do grão (0,9), λ o comprimento de onda da radiação X (1,54056 Å), β a largura total na metade da altura do pico (em graus), θ_c é a posição do centro do pico. O valor de $9,8 \pm 0,8$ nm foram semelhantes a um estudo em ligas de Ni-W depositadas com 20 mA/cm^2 cujo valor era 13 nm. (SRIRAMAN, K. R, GANESH SUNDARA RAMAN, S. SESHADRI, S. K., 2007)

A Figura 23 traz as micrografias dos Experimentos 3 e 4. Os experimentos 3 e 4 foram obtidos com os mesmos valores de temperatura (25°C) e densidade de corrente (50 mA/cm^2), ambos possuem composição metálica parecida, respectivamente 82Ni/18W e 88Ni/12W.

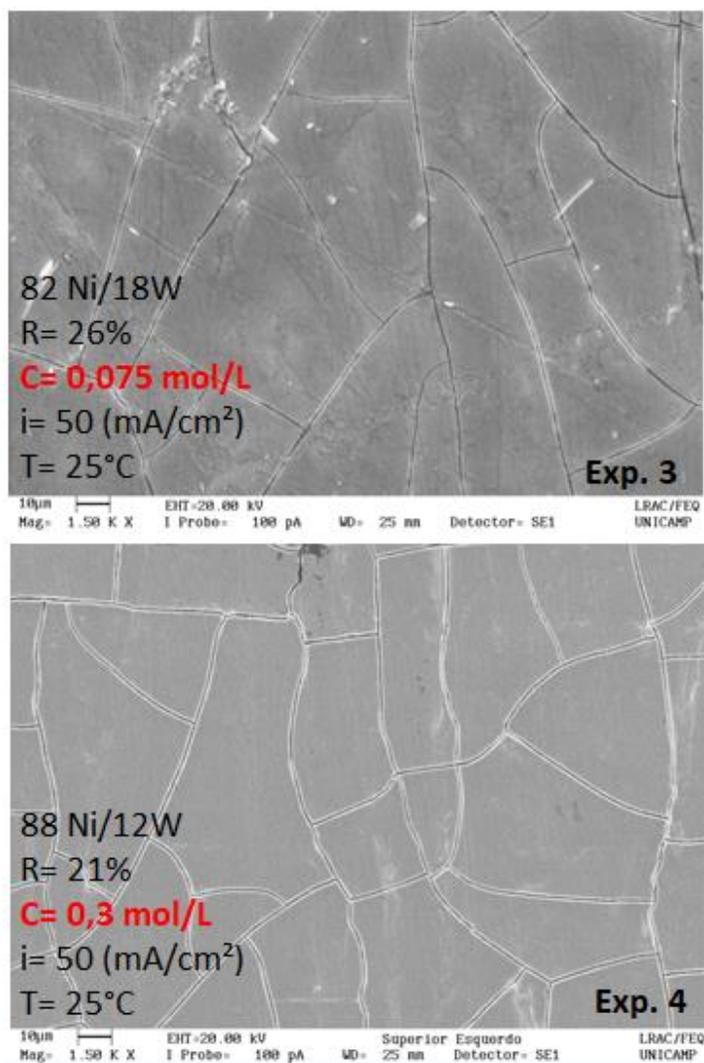


Figura 23. Micrografias ampliadas 10 µm dos Experimentos 3 e do Experimento 4.

Por meio das micrografias obtidas pelo MEV observa-se semelhanças nas características físicas do revestimento. Apesar da variável concentração de tungstato de sódio ser significativa para as respostas rendimento faradaico e remoção de níquel, foi possível concluir que essa variável não tem grandes influências nos aspectos físicos dos revestimentos. No entanto as variáveis densidade de corrente e temperatura apresentaram-se importantes na formação de trincas e na homogeneidade.

Os experimentos 5 e 7 foram obtidos com os mesmos valores de temperatura (60°C) e concentração (0,075 mol/L), ambos possuem morfologia e composição metálica parecida, respectivamente 86Ni/14W e 88Ni/12W.

Há falta de homogeneização nos Experimentos 5 e 7, formação de aglomerados e sobreposição de alguns nódulos, identificados como sendo do elemento Nie sobre essa região destacada a presença de trincas.

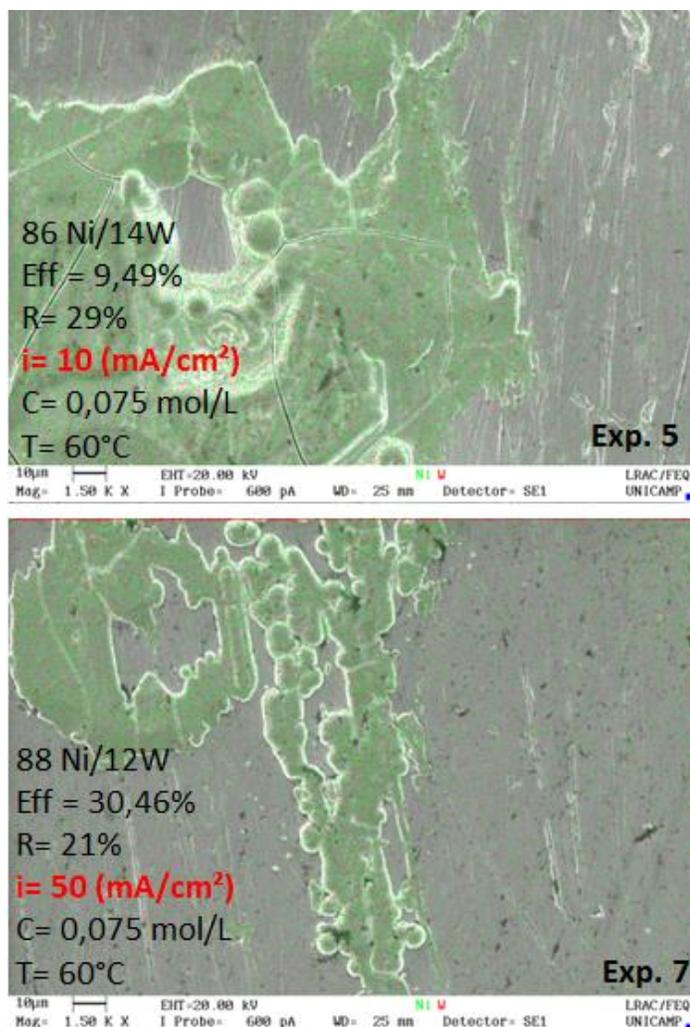


Figura 24. Micrografias ampliadas 10 µm do Experimento 5 e do Experimento 7.

Em soluções sólidas substitucionais formadas por dois elementos, se existir uma diferença significativa entre os diâmetros atômicos dos metais das ligas a rede cristalina pode ficar distorcida, causar deformações no revestimento, o grau de dispersividade da microestrutura pode aumentar e precipitar como heterogeneidades estruturais durante o processo de eletrodeposição (GRABCHIKOV S. S.; 2009). Assim como nos estudos de Ghaferiet al 2015 notou-se que em valores mais elevados da temperatura a superfície apresentou-se menos uniforme.

4.5. Corrosão

Estudos eletroquímicos de resistência à corrosão foram realizados com as ligas de Ni-W mais relevantes, as que apresentaram maior adesão ao substrato. Os resultados foram obtidos por meio dos métodos de extrapolação de Tafel e impedância eletroquímica. A Figura 25 ilustra os resultados obtidos com os experimentos de polarização de Tafel.

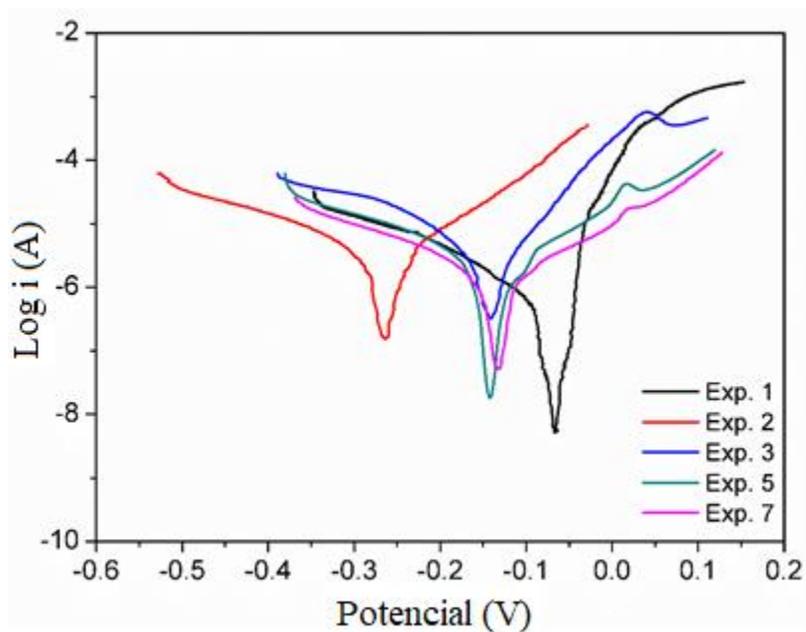


Figura 25. Inclinações de Tafel para as ligas de Ni-W obtidas em meio corrosivo NaCl 0,1 mol / L.

Os valores de corrente de corrosão (i_{corr}) e resistência à polarização (R_p) foram calculados usando a equação de Stern-Geary (WOLYNEC, 2003) e são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados da corrente de corrosão e resistência obtidos com a extrapolação de Tafel em meio corrosivo NaCl.

Experimento	$E_{corr}(mV)$	$i_{corr} (A/m^2)$	$R_p (ohm.m^2)$	Composição
1	-0,1317	0,0114	29198,9	76Ni/24W
2	-0,26462	0,0163	6624,2	69Ni/31W
3	-0,14123	0,0169	2414,8	82Ni/18W
5	-0,14036	0,0118	17328,0	86Ni/14W
7	-0,1317	0,0115	28845,7	88Ni/12W

Verificou-se que a resistência à polarização é inversamente proporcional a corrente de corrosão. Na literatura (GAMBURG Y, 2001, BALDESSIN E DE ALMEIDA NETO, 20018) encontra-se resultados indicando que a composição metálica da liga influencia a resistência à corrosão. A composição da liga influenciou a resistência à corrosão, uma vez que o aumento da porcentagem de W proporcionou maior resistência à corrosão nas ligas de W. Essa avaliação e comparação podem ser realizadas quando as morfologias apresentam aspectos semelhantes (BALDESSIN, C.F., DE MORAIS NEPEL, T. C., DE ALMEIDA NETO, 2018; GAMBURG, Y. D., ZAKHAROV, E. N, GORYUNOV, G.E., 2001)

No presente estudo não há grande variação na composição das ligas conforme Tabela 9, todavia as morfologias apresentam dessemelhantes. O experimento 1 (76% Ni; 24%W) e o experimento 2 (69% Ni/ 31% W) possuem as maiores porcentagens de W na composição, o experimento 2 possui fissuras (Figura 19) justificando o baixo valor de resistência à polarização, contudo o Experimento 1 não possui fissuras e apresenta o maior valor de resistência à polarização. Diante desse resultado é possível afirmar que a morfologia do revestimento tem maior influência na resistência a corrosão do que a composição da liga. Da mesma maneira que o Experimento 3 (Figura 23) possui menor valor de resistência à polarização e quantidades significativas de fissuras.

Os resultados do EIS estão retratados na Figura 26 no formato de diagramas de Nyquist, indicando uma pequena resistência elétrica ao eletrólito na região de alta frequência e o arco capacitivo da dupla camada elétrica. Valores reais de impedância mais

altos foram obtidos no Experimento 1, que também apresentou maior resistência de polarização nos resultados de Tafel.

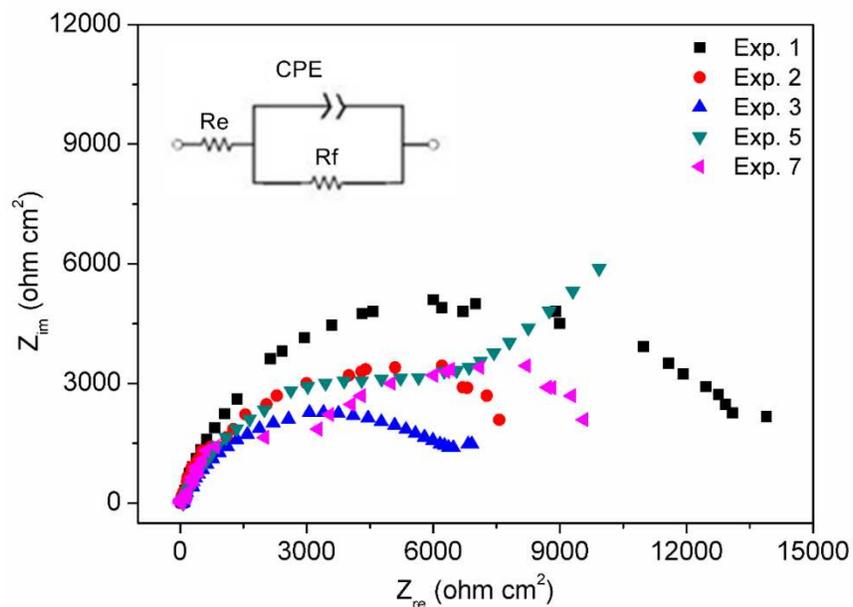


Figura 26. Diagramas de Nyquist para ligas de NiW, obtidos em meio corrosivo NaCl e circuito elétrico equivalente.

Circuito equivalente de Randles foi aplicado neste trabalho para ajuste de dados. Os circuitos equivalentes dos diagramas de Nyquist obtidos estão associados a uma configuração de circuito incluindo elemento de fase constante (CPE), que caracteriza um capacitor imperfeito, a resistência ao eletrólito (R_e), o revestimento resistência (R_f) conforme mostrado na Figura 25.

Os parâmetros de simulação obtidos usando software Spectrum Analyzer está listado na Tabela 10. O R_f resultante do ajuste de dados dos testes de EIS é bem consistente com os valores de I_{corr} obtidos de Extrapolação de Tafel, sendo o erro máximo de R_f (E^*) foi de 7,7% no experimento 7. Além de ressaltar a alta resistência à corrosão do experimento 1. Os resultados de n estão entre $0,5 < n < 1$, quanto mais próximo de 1 indica que a superfície do eletrodo é áspera. Todos os experimentos apresentaram a resistência ao eletrólito (R_e) semelhante.

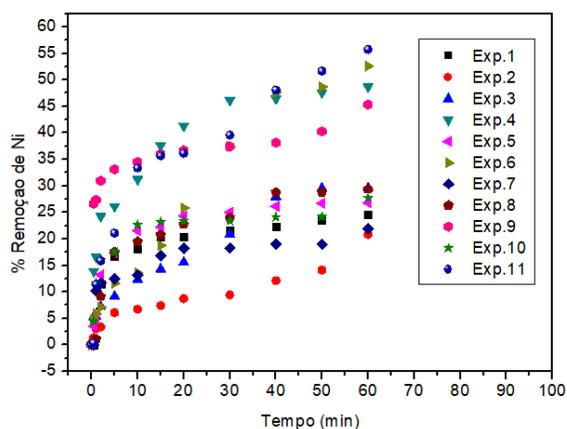
Tabela 10. Parâmetros de simulação obtidos usando software Spectrum Analyzer.

Experimento	Re (ohm.cm2)	Rf (ohm.cm2)	E* (%)	n1
1	52,02	14239	5,3	0,58
2	56,16	6840,6	2,7	0,67
3	56,42	6821	5,7	0,92
5	64,16	10204	2,06	0,87
7	53,52	12920	7,65	0,7

A transferência de carga interfacial é observada em altas frequências composta por um semicírculo no diagrama de Nyquist (MOYA, A.A., 2018). O tipo impedância de Warburg fornece comportamento capacitivo em baixas frequências (PELL, W.G., 2000), não observado nesta pesquisa. O modelo CPE é a substituição do dupla camada de capacitância em eletrodos com aparência áspera (KIM, C. H., PYUN,S.-I., KIM, J.-H., 2003) e porosa (HITZ, C. LASIA, A., 2001), ou compostos de filmes e revestimentos passivados (HIRSCHORN, B. et. al., 2010). Esses tipos de eletrodos mostraram dispersões de frequência geradas pela heterogeneidade da interface (HIRSCHORN, B. et. al., 2010).

4.6. Análise da cinética de remoção de níquel

A remoção do Níquel do efluente industrial foi analisada nos tempos, 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Os resultados de concentração de níquel em função do tempo de deposição foram convertidos em porcentagem de remoção, de acordo com a Equação 30, e as curvas de remoção foram apresentadas na Figura 24.

**Figura 27.** Curvas de remoção de Níquel obtidas nos estudos cinéticos.

As curvas cinéticas obtidas para os experimentos propostos apresentam comportamento semelhantes. Conforme a Figura 24 nota-se que as curvas não atingiram um equilíbrio, e os experimentos não foram prolongados até esse ponto pois além da remoção de níquel do efluente a qualidade do revestimento também foi prezada. Em tempos maiores que 60 minutos as ligas apresentavam desprendimento do substrato. Os dados obtidos nos ensaios de remoção foram submetidos à modelagem matemática dos modelos cinéticos expostos no Item 2.7. As Figuras 28 e 29 apresentam os melhores ajustes para cada experimento.

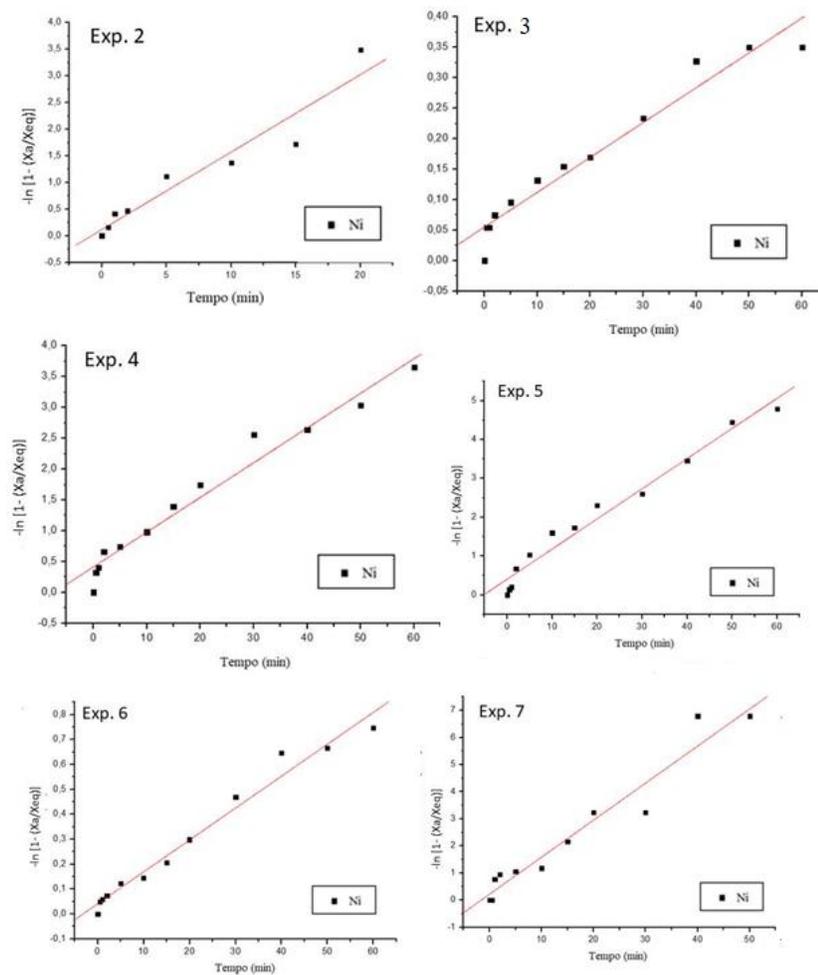


Figura 28. Ajuste das curvas cinéticas dos Experimentos 2, 3 e 4, 5, 6 e 7.

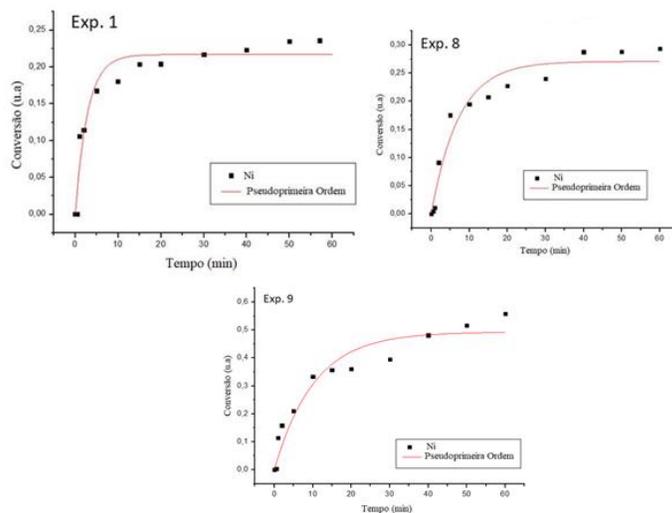


Figura 29. Ajuste das curvas cinéticas dos Experimentos 1, 8 e 9.

Para cada um dos modelos analisados, foi determinado o coeficiente de determinação R^2 , para avaliar a adequação do modelo cinético. A Tabela 12 apresenta a velocidade da reação e o coeficiente R^2 . Ao analisar os valores de R^2 pode-se concluir que os modelos possuem um bom ajuste aos dados experimentais.

Tabela 11. Ajuste o coeficiente de determinação R^2 .

Experimento	K (min^{-1})	R^2
1	0,21	0,93166
2	0,11	0,91
3	0,05	0,94559
4	0,41	0,96279
5	0,40	0,96893
6	0,04	0,97532
7	0,22	0,93895
8	0,27	0,95431
9	0,36	0,88591
10	0,23	0,93852
11	0,49	0,93614

4.7. Análise da influência da rotação na taxa de deposição

Conhecendo a importância da hidrodinâmica no processo de eletrodeposição, o estudo da taxa de deposição mostrou-se importante para quantificar a matéria depositada com o tempo. O estudo da influência da rotação catódica foi executado variando 8 valores de rotação por minuto sendo esses 5, 20, 35, 50, 65, 80, 95 e 110 RPM. Esses experimentos foram realizados com os parâmetros do Experimento 1 (Concentração de tungstato de sódio 0,075 mol/L, densidade de corrente 10 mA/cm² e temperatura 25°C). A Tabela 13 apresenta a quantidade de massa (g) eletrodepositada e a porcentagem de remoção de níquel para cada ensaio.

Tabela 12. Quantidade de massa (g) eletrodepositada e a porcentagem de remoção de níquel para cada ensaio.

RPM	Massa depositada	Remoção (%)
5	0,0052	34,91
20	0,0022	17,4
35	0,0031	24,6
50	0,0044	39,8
65	0,0007	5,65
80	0,0008	6,34
95	0,0013	10,31
110	0,0010	7,93

Todas as placas eletrodepositadas apresentaram aspectos físicos semelhantes como aderência ao substrato e homogeneidade aparente. É possível notar que o ensaio realizado a 5 rpm possui porcentagem de remoção (34,91%) parecida com o ensaio realizado a 50 rpm (39,8%). Para esses ensaios foram calculados a taxa de deposição de níquel, W_A pela Equação 7. Para o cálculo da taxa de deposição (W_a) foi usada a difusividade dos íons de Ni em solução diluída a 25 °C tabelada por Yuan-Hui e Gregory (1974). A viscosidade cinemática da água obtida no Apêndice do livro Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer (WELTY et al., 2007), o lado da placa de 0,02 m, a massa do depósito obtido e o tempo total do ensaio que foi de 3600 segundos. Os valores das taxas de deposição real (W_{real}) foram calculados pela divisão da massa final do metal depositada no substrato pelo tempo total do ensaio. A Contribuição da convecção forçada foi calculada pela divisão da W_a/W_{real} . A Tabela 13 a seguir apresenta os resultados. A quantidade

depositada não é proporcional a quantidade removida pois foi quantificado a remoção do metal Níquel porem para deposição foi quantificado a deposição da liga Ni-W.

Tabela 13. Resultados da contribuição da hidrodinâmica na taxa de deposição.

RPM	ω (rps)	Cf (g/L)		Wa (g/s)		Wreal (g/s)		Contribuição (%)
		Ni	W	Ni	W	Ni	W	
5	0,52	0,00208	0,00832	$5,87 \times 10^{-8}$	$2,35 \times 10^{-6}$	$2,88 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-6}$	20,33
50	5,23	0,00176	0,00704	$1,57 \times 10^{-7}$	$6,29 \times 10^{-7}$	$2,44 \times 10^{-7}$	$9,78 \times 10^{-7}$	64,31

Analisando os resultados pode-se observar que a rotação é um parâmetro que influencia significativamente a porcentagem de remoção. Os ensaios da Tabela 13 foram executados com a mesma densidade de corrente e o aumento da rotação catodica resultou em maior quantidade de matéria depositada, concluindo que houve aumento da convecção forçada aplicada ao sistema (BALDESSIN, DE ALMEIDA NETO, 2018).

CAPÍTULO 5

Conclusões, memória do período de doutorado e referências

5. Conclusões, memória do período de doutorado e referencias

5.1. Conclusões

As ligas de Ni-W foram depositadas com sucesso usando águas residuais da indústria de galvanoplastia. A concentração de Na_2WO_4 e a temperatura da solução eletrolítica influenciaram significativamente a produção. A concentração de Na_2WO_4 e o cátodo rotativo influenciaram a remoção de Ni e a quantidade de massa depositada. Os depósitos metálicos mostraram homogeneidade e adesão ao substrato e remoção de Ni perto de 40%. Esse ponto ótimo ocorreu com a concentração de Na_2WO_4 de 0,075 mol/L, densidade de corrente elétrica de 10 mA/cm², uma temperatura de 25 °C e rotação catódica de 35 rpm. O depósito caracterizado por DRX e MEV não indicou trincas e a composição da liga era 76% em massa de Ni e 24% em massa de W. Os resultados de corrosão mostraram que a homogeneidade do revestimento e a ausência de rachaduras refletiram no aumento da resistência à corrosão. Para o Experimento 1, o valor de R_p foi de 29.199 $\Omega \text{ m}^2$, além da presença de tungstênio melhorar o desempenho contra a corrosão.

5.2. Memória do período de doutorado

Em agosto de 2016 a química Mariana Borges Porto ingressou como doutoranda na UNICAMP sob a orientação do Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto por meio do processo seletivo do Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos (DDPP). Com auxílio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES. Durante 12 meses (ago16/jun-17), cursou as disciplinas obrigatórias: IQ910 Tópicos Avançados Otimização Métodos Numéricos em Engenharia Química, IQ040 Escrita Acadêmica em Inglês, IQ350 Planejamento de Experimentos e IQ562 Seminários de Doutorado I.

Participou do Programa de Estágio Docente como bolsista na modalidade B (12 h semanais, 40% de carga didática) na disciplina Física I - PROFIS, entre agosto/2017 e dezembro/2017 no Instituto de Física Gleb Wataghin –IFGW, modalidade B (12 h semanais) na disciplina EQ801 Laboratório de Engenharia Química III, entre março/2018 e

julho/2018 e EQ902 Laboratório de Engenharia Química IV, entre agosto/2018 e dezembro/2018 na Faculdade de Engenharia Química.

Durante o período do doutorado foram publicados 4 artigos referentes aos resultados obtidos durante o período do mestrado, sendo um no Journal of Materials Research and Technology, Transactions Of The Institute Of Metal Finishing, Journal of The Brazilian Society of Mechanical Sciences And Engineering e Journal of Cleaner Production. Os resultados obtidos no período do doutorado resultaram na publicação de dois trabalhos completos sendo um apresentado no 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu, outro submetido no Intercorr - 21st International Corrosion Congress & the 8th International Corrosion Meeting e a publicação de um artigo no Journal of Water Process Engineering.

Artigos publicados no período do doutorado

1. Mariana Borges Porto ; Victor de Lima Bellia ; Thayane Carpanedo de Moraes Nepel ; Fernando Leite Moreira ; Ambrósio Florêncio de Almeida Neto . The influence of anomalous codeposition on few coating alloys properties. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, v. 8, p. 4547-4555, 2019
2. Mariana Borges Porto; Daniella Gonçalves Portela ; Ambrósio Florêncio de Almeida Neto . Temperature, current density and cobalt concentration effects on electrodeposited anticorrosive cobalt-tungsten alloys using factorial experiment design and ANOVA techniques. Transactions of the institute of metal finishing, v. 97, p. 305-311, 2019.
3. Daniella Gonçalves Portela; Mariana Borges Porto; Ambrósio Florêncio de Almeida Neto .Parameters Variation on Ni-Co-W Coating Electroplating to Evaluate Improvements on Morphology and Corrosion Resistance. Journal of the brazilian society of mechanical sciences and engineering (online), v. 41, p. 574, 2019.
4. Mariana Borges Porto; Lucas Barbosa Alvim; Ambrósio Florêncio de Almeida Neto. 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.

5. Mariana Borges Porto, Josiel Martins Costa, Ambrósio Florêncio de Almeida Neto. Ni-W alloys and their anticorrosive properties: Ni removal efficiency from galvanic wastewater by electrodeposition. *Journal of Water Process Engineering* v.36, 2020.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- 1- M. B. Porto; T. C. de M. Nepel ; A. F. de Almeida Neto . 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: 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu. Anais do 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018. p. 5131-5142.

5.3. Referências

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). NBR 10004. Resíduos Sólidos: Classificação. NBR 10 004. São Paulo. 71p.

ABTS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE. Curso de Galvanoplastia, 2010.

AHMADI, M.; GUINEL, M. J. F. Synthesis, characterization and understanding of the mechanisms of electroplating of nanocrystalline amorphous nickel tungsten alloys using in situ electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of alloys and compounds*. v. 574, p.196-205, 2013.

ALDRIGHI, L. M.; OLIVEIRA, A. J.; D. COSTA A , MIKARLA, B.; ALVES, J. J.N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A.C. Shiva Prasad Studies on electrodeposition and characterization of the Ni–W–Fe alloys coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. v.619, p.697–703, 2015.

ALIMADADI, H.; AHMADI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; YOUNESI, S.R. Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy. *Journal Mater Design*. v.30, p.1356-1361, 2009.

ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; *J. Appl. Electrochem*. v.29, p. 899, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 106: Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. Pensilvânia, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 59: Standard Tests Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Pensilvânia, 2009.

ANKE, M; SUNDERMAN J.F. W. (Ed. Nickel in the human environment: proceedings of a joint symposium held at IARC, Lyon, France, 8-11 March 1983. Lyon: IARC; New York: OxfordUniversity, 1984. p. 339-365. (IARC scientific publications, n. 53).

ANUÁRIO ESTATÍSTICO. Setor Transformação Não Metálicos/ Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. 2006 – Brasília: SGM, 2015.

ARGAÑARAZ MPQ, RIBOTTA SB, FOLQUER ME, ZELAYA E, LLORENTE C, RAMALLO-LÓPEZ JM, BENÍTEZ G, RUBERT A, GASSA LM, VELA ME, et al. The chemistry and structure of nickel–tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. *Electrochim Acta*. 72:87–93.2012

ASTM G102 – 89 (Reapproved 1994). “Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, in 1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Method and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion, ASTM, West Conshohocken 1997, pp. 407–413.

ASTM G59 – 91 “Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements,” in 1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Method and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion, ASTM, West Conshohocken 1997, pp. 223–226.

AZEVEDO, M. Tratamento de superfície. *Revista Química e Derivados*. n.427, 2004.

BALDESSIN CF, DE MORAIS NEPEL TC, DE ALMEIDA NETO AF. 2018. The influence of Ni and Co concentration in the electroplating bath on Ni-Co-W alloys properties. *Can J Chem Eng.* n.6, v.96, p.1284–1289, 2018.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley e Sons, New York, 1980 p. 718

BAREAU, J. Y.; COEURET, F. The anodic dissolution of copper in a fluidized bed electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.9, n.6, p.737-743, 1979.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2a ed. ed. Campinas: EditoraUnicamp, 2001.

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

BENVENUTI, T.; RODRIGUES, M. A. S.; AREZON, 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.

BOSCO, A.A. et.al. Efluentes derivados dos processos de galvanoplastia. In: III fórum de estudos contábeis. Rio Claro. Anais. Rio Claro, 2003.

BRENNER, A.; COUCH, D. E.; WILLIAMS, E. K. Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel or cobalt. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 44, n. 1, p. 109, 1950.

BROOMAN, E. W. Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: cobalt-based and other coatings. *Metal Finishing*, v. 102, n.10, p. 42-54, 2004

BURGESS, W.A. *Recognition of Health Hazards in Industry: A Review of Materials and Processes*. Ed.2, New York, John Wiley & Sons, 1995.

CETESB- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Relação de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo, 2006* (Disponível em < [http://Cetesb.sp.gov.br/Solo/áreas contaminadas/g3.gif](http://Cetesb.sp.gov.br/Solo/áreas%20contaminadas/g3.gif).) acesso em 27/05/2017.

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.

COLARES, CARLA JOVANIA GOMES et al. Estudo de caso do tratamento de efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia. *Anais do VIII Seminário de Iniciação Científica e V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação Universidade Estadual De Goiás*. 10 a 12 de nov., 2010.

CONRAD, H. A. et al. Improved corrosion resistant properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys utilizing a borate electrolytic alkaline solution. *Surface & Coatings Technology*, v. 272, p. 50–57, 2015.

COSTA, J. M.; DE MORAIS NEPEL, T. C.; DE ALMEIDA NETO, A. F. Influence of current density and W concentration on Co-W alloys used as catalysts in electrodes for Li-O₂ batteries. *Chemical Papers*, v. 73, p. 1103-1112, 2019.

COSTA, J. M.; HORI, M.S.; DE ALMEIDA NETO, A. F. Effects of the forced convection and current density on the electrodeposition of Zn-Fe-Mo alloys, Chem. Phys. v.527 ,110502, 2019.

COSTA, C. A. Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos. 1998, 64p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

DEAN, S.W. Development of Electrochemical Standards for Corrosion Testing. Journal of ASTM International, v.4, n.1, p.41-65, 2008.

DECRETO ESTADUAL 8 468 (1976). (Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamento/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pdf> acesso em: 05/03/2017.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEHALAY, P. Double layer and electrode kinetics. New York: Wiley Interscience, 1965.

FARZANEH MA, ZAMANZAD-GHAVIDEL MR, RAEISSI K, GOLOZAR MA, SAATCHI A, KABI S. Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings. Appl Surf Sci. 257(13):5919–5926..2011.

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

GALVANOTÉCNICA PRÁTICA . Editora da Universidade de São Paulo. Polígono, 1973.

GAMBURG YD, ZAKHAROV, EN, GORYUNOV GE. Electrodeposition, Structure, and Properties of Iron – Tungsten Alloys, Russ. J. Electrochem, n.1, v.37, p. 670–673, 2001.

GENTIL, V. Corrosão, 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.

GHAFERI Z, Raeissi K, Golozar MA, Edris. Characterization of nanocrystalline Co–W coatings on Cu substrate, electrodeposited from a citrate-ammonia bath. Surf Coat Technol, v.206, p.497–505, 2011.

GRABCHIKOV S. S.; POTUZHAYA, O. I.; SOSNOVSKAYA, L. B. and M. U. SHELEG. Microstructure of Amorphous Electrodeposited Co–Ni–W Films. Russian Metallurgy (Metally), v. 2009, pp. 164–171, 2009.

GRIMSHAW, P., . CALO, J.M, HRADIL G. Co-electrodeposition/Removal of copper and nickel in a spouted electrochemical reactor, Ind. Eng. Chem. Res. v.50, p.9532–9538, 2010.

HEGDE, A. C.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn – Ni , Zn – Fe and Zn – Ni – Fe alloys. Surface & Coatings Technology, v. 205, n. 7, p. 2031– 2041, 2010.

HITZ, C., LASIA, A. Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, J. Electroanal. Chem. v.500, p.213–222, 2001.

HIRSCHORN, B., ORAZEM, M.E., TRIBOLLET, B., V. VIVIER, V., FRATEUR,I., MUSIANI, M. Constantphase-element behavior caused by resistivity distributions in films, J. Electrochem.Soc, v.157, C452, 2010.

HIRSCHORN, B., ORAZEM, M.E., TRIBOLLET, B., V. VIVIER, V., FRATEUR,I., MUSIANI, M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phaseelement parameters, Electrochim. Acta, v.55, p.6218–6227, 2010.

HUMELNICU, D., LAZAR, M. M., IGNAT, M., DINU, I. A., DRAGAN, E. S., DINU, M. V. Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and lowcost composite sorbents with anisotropic pores, *J. Hazard. Mater.*, v.381, 120980, 2020.

IBRAHIM, T., ABDULKAREM, E., NADDEO, V., BANAT, F., HASAN, S.W., Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater, *Sci. Total Environ.* v.690 , p.167–180, 2019.

JABALERA, R. S.; CAMPO, E. A.; NAVA, J. G. C.; MENDOZA, J. L.; VILLAFANE, A. N. Corrosion Behavior of Engineering Alloys in Synthetic Wastewater. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.15, p. 53-58, 2006.

KIM, C.-H., PYUN, S.-I., KIM, J.-H. An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations, *Electrochim. Acta*, v.48, p. 3455–3463, 2003

KIILUNEN, M. Occupational exposure to chromium and nickel in Finland and its estimation by biological monitoring. 1994. 95 f. Tese (doutorado)-KuopioUniversity, Kuopio, 1994.

KORTZ, J. C.; TREICHEL, P. M., *Química Geral 2 e reações Químicas*. 1. ed. São Paulo:Thomson Learning Edições, 2005.

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

LIMA-NETO, P.; CORREIA, A.N.; SANTANA, R.A.C.; COLARES, R.P.; BARROS, E.B.; CASCIANO, P.N.S.; VAZ, G.L.. Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterizations of electrodeposited Cr and Ni-W coatings. *Journal Electrochim. Acta.* v.55, p.2078-2086, 2010.

LISBOA, A.; BARIN, C.S. Electrodeposition of Noble Metallic Alloys for Production of Jewels and Leafed Jewels. *UNOPAR Cient Ciênc ExatasTecnol.* v.8, n.1, p. 27-33, 2009.

LIU, W.; Ma, Y. MA; ZHANG, J., Properties and microstructural evolution of W-Ni-Fe alloy via microwave sintering, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 35, p. 138-142, 2012.

MACEDO, M. Comparação dos cálculos teóricos com os cálculos práticos e sistematização do processo galvânico de ouro 18K. Santa Bárbara do Oeste: Universidade Metodista de Piracicaba, 2006.

MAREK, M.I. *Fundamentals of Corrosion: Introduction*, ASM Handbook, 4^a ed.: Corrosion, v. 13, 1992.

MASTERTON, W.L; SLOWINSKI, E.J.; STANITSKI, C.L. (1990). *Princípios de Química*, 6^a Edição. Rio de Janeiro: Guanabara, p. 431-5280.

MOYA, A. A. Identification of characteristic time constants in the initial dynamic response of electric double layer capacitors from high-frequency electrochemical impedance, *J. Power Sources*, v.397, p.124–133, 2018.

NEPEL DE MORAIS, T. C., LANDERS, R., VIEIRA, G. M., DE ALMEIDA NETO, F. Metallic copper removal optimization from real wastewater using pulsed electrodeposition, *Journal of Hazardous Materials*, v. 384, 2020.

NEVILLE, M. D.; JONES, C. P.; TURNER, A. D. The EIX process for radioactive waste treatment. *Prog. Nucl. Energy*, v. 32, n3/4, p. 397-401,1998.

NOGUEIRA, L.S.; PASQUALETTO, A. Plano de Prevenção de Riscos Ambientais (PGRA) para Empresas de Galvanoplastia. Departamento de Engenharia – Engenharia Ambiental. Goiânia, p. 1–28, dez. 2008.

NORSETH, T.; PISCATOR, M. Nickel. In: FRIBERG, L.; NORDBERG, G. F.; VOUK, V. B. *Handbook on the toxicology of metals*. Amsterdam: Elsevier: North-HollandBiomedical, 1979. p. 541-553.

OLIVEIRA, A.L.M.; RIBEIRO, O.M.S.; SANTANA, A.C.; PRASAD, S. Avaliação do comportamento da resistência à corrosão da liga Ni-Fe-W. XIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2013.

PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Elemento químico. *Química Nova na Escola*. v. 35, n.2, p. 141-142, 2013.

PELL, W.G., CONWAY, B.E., MARINCIC, N. Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations,*J. Electroanal. Chem.* v.491, p. 9–21, 2000.

PENG, C.; LIU, Y.; BI, J.; XU, H.; AHMED, A. S. Recovery of copper and water fromcopper-electroplating wastewater by the combination process of lectrolysisandelectrodialysis. *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 wasterwater with wood sawdust and sugarcane bagasse

modified with EDTA dianhydride (EDTA). *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 856 – 863, 2010.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. *Industrial Electrochemistry*. 2. ed. Blackie Academic & Professional, 1990.

PORTO, M.B.; ALVIM, L.B.; ALMEIDA NETO, F.A. 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.

RUDZKI, G. L. *Surface finishing technologies in the 90's- Challenges, role of management and strategies for success*. São Paulo: Interfinish'92, 1992, p. 1339-1287.

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

SANTANA, R. A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. *Ecletica Química*. v. 28, n. 1, p. 69-76, 2003.

SANTOS, M. S; YAMANAKA, H. T; PACHECO, C. E. M. *Bijuterias*. São Paulo: CETESB Brasil, 2005, 54p.

SILVA, A.I.F.; AFONSO, J.C.; SOBRAL, L.G S. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono. *Química Nova*, v. 31, n. 7, p.1843- 1850, 2008.

SILVA, A. F. M.; LIMA, I. O.; SILVA, J. A. G. *Metallic copper removal optimization from real wastewater using pulsed electrodeposition* Author links open overlay panel. Escola SENAI, Nadir Dias de Figueiredo, 2007.

SRIRAMAN, K.R.,GANESH, S., SUNDARA RAMAN, S.K. Seshadri, Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys, *Mater. Lett.* v.61, p.715–718, 2017.

TCHOBANOGLIOUS, G.et al. *Integrated solid waste management engineering principles and management issues.* McGraw Hill, Inc, 1993.

SERPELLONI, G.B. et al. Estudo do potencial do extrato de moringa oleifera lam como coagulante/floculante no tratamento para obtenção de água potável. II Encontro Nacional de Moringa. Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química. II ENCONTRO NACIONAL DE MORINGA. Aracaju - Sergipe, p.1-5, nov. 2010.

STAT SOFT; *Statistica 7.0.* Data analysis software system Stat Soft Inc; Tulsa, 2004.

STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical polarization. *Journal of the electrochemical society*, v. 104, n.9, p. 559, 1957.

VAZ, Luiz G. de L. Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2009.

WANG, R., LIU, S. Recovery of nickel ions from wastewater by precipitation approach using silica xerogel, *J. Hazard. Mater.* v.380, 120826, 2019.

WATANABE, R.H.; LIMA-NETO, B.S. Desenvolvimento de banhos eletrolíticos para tratamentos de superfícies usando compostos bem definidos de metais de transição. *Revista Analytica*, n. 31, p.72-77, 2007.

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.

WEST, J. M. Electrodeposition and corrosion processes. 2.ed. New York, 1970, p. 206.

WHO. Nickel. Geneve, 1991. (International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria, n. 108).

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1a ed. São Paulo: Edusp, 2003.

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.

APÊNDICE A

Material **suplementar** do Capítulo 4

A1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES

A1.1 Determinação do tempo dos ensaios.

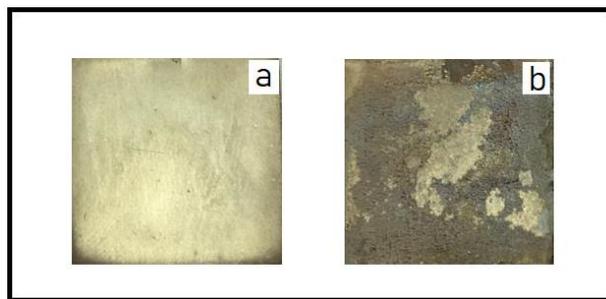
O planejamento fatorial apresentado neste trabalho foi aperfeiçoado a partir de planejamentos preliminares. O tempo adequado dos ensaios de deposição foi definido através de um ensaio com os parâmetros 0,30 mol/L de tungstato de sódio (Na_2WO_4), efluente real (banho de níquel industrial) diluído em água em concentração 0,3 mol/L, densidade de corrente elétrica 50 mA/cm², temperatura de 25° C (PORTO, ALVIM, DE

ALMEIDA NETO, 2017) O ensaio foi interrompido a cada 25 minutos, a placa de cobre pesada na balança analítica e o pH da solução eletrolítica aferida. A Tabela A1 apresenta os dados coletados durante o ensaio.

A1. Valores de massa depositada, rendimento faradaico e pH do ensaio preliminar a cada 25 minutos.

Tempo (min)	Massa depositada (g)	Eficiência (%)	pH
0	0	-	4,66
25	0,0684	36,69	4,63
50	0,1552	41,62	4,54
75	0,2254	40,30	4,50
100	0,3007	40,32	4,42
125	0,3641	39,06	4,0
150	0,4029	36,02	3,78

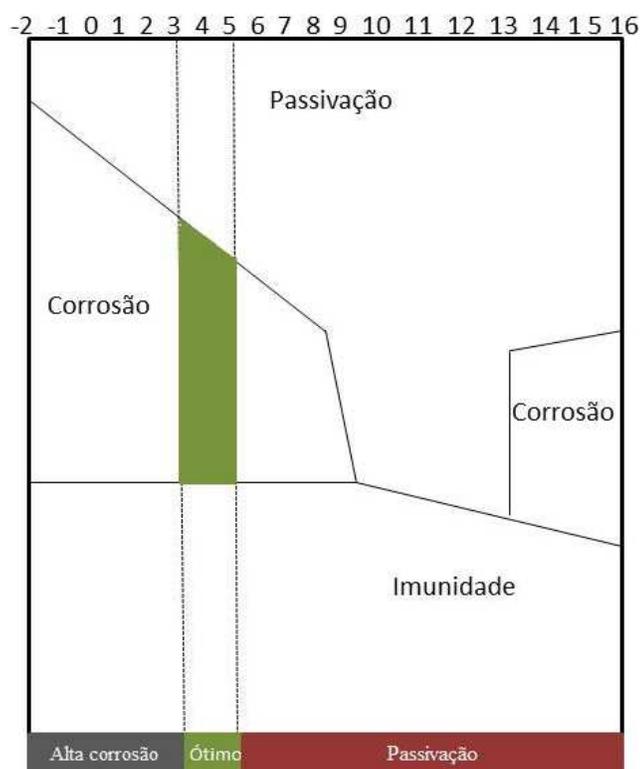
A Tabela A1 mostra que há progressão no valor de massa eletrodepositada com o passar do tempo. No entanto a partir de 100 minutos há um decaimento no valor do rendimento faradaico. A partir de 75 minutos é possível observar visualmente que a qualidade da aderência e a aparência do depósito regrediam, como mostra a Figura S1.



S1. a) Imagem da placa de cobre revestida com a liga Ni-W no tempo de 75 minutos.
b) Imagem da placa de cobre revestida com a liga de Ni-W no tempo de 100 minutos.

Apesar do tempo de 60 minutos não ser suficiente para atingir massa constante, foi definido como tempo máximo para o estudo dos próximos ensaios, a fim de garantir além da remoção dos íons metálicos, a obtenção de ligas aderentes.

Observa-se pela Tabela A1. Que os valores de pH não se alteram drasticamente e mantem-se na faixa adequada e utilizada nas industrias. O diagrama de Pourbaix (Figura S2) apresenta o comportamento do níquel em função do potencial de redução e do pH.



S2. Diagrama de Pourbaix para o sistema níquel-água a 25°C (Adaptado Pourbaix, 1974)

Para obter maior satisfação durante o processo é necessário operar na região de corrosão e de pH ácido, demonstrada do lado esquerdo do diagrama. A região de corrosão, representada à direita, não é aplicável para os banhos de galvanoplastia, por trabalhar em pH básicos. Quanto mais alto o pH trabalhado, maior é a probabilidade de ocorrer a passivação do ânodo.

Foi realizado um planejamento fatorial 2^3 mantendo a concentração do efluente industrial diluído em água e variando a densidade de corrente elétrica de 10 a 50 mA/cm², a

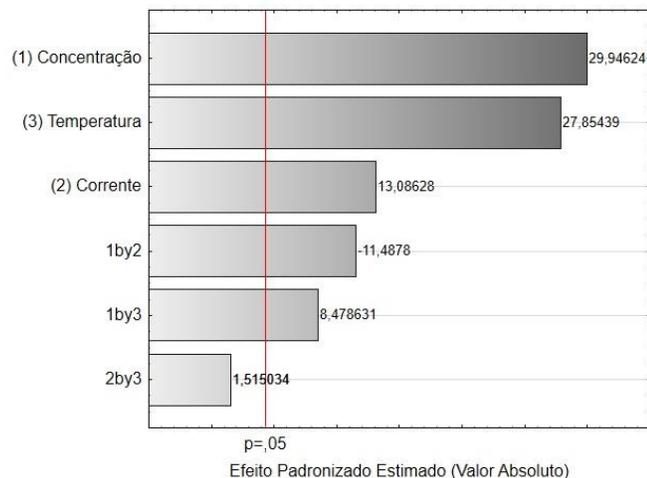
temperatura entre 25 e 60 °C e a concentração de tungstato de sódio de 0,075 a 0,3 mol/L. Os valores do rendimento faradaico (ϵ) foram calculados a cada 25 minutos estimando 50% as frações molares de tungstênio e níquel eletrodepositados. A Tabela A2 apresenta os resultados dos ensaios.

A2. Valores de eficiências de deposição em cada intervalo.

Experimentos	Eficiência (%)			
	Tempo 25	Tempo 50	Tempo 75	Tempo 100
1	5,498	2,883	1,984	1,79
2	15,01	15,82	15,73	16,15
3	8,68	8,71	8,72	9,03
4	31,91	29,63	27,8	25,56
5	9,55	8,23	8,86	5,29
6	105,13	56,45	63,74	50,55
7	107,17	57,28	41,21	33,41
8	50,1	46,56	51,2	43,44
9	37,28	43,62	32,33	30,21
10	38,08	36,07	33,25	31,49
11	27,53	29,27	36,8	32,22

Pela Tabela A2, pode-se observar que o maior valor de eficiência foi obtido no ensaio com maior concentração inicial de tungstênio, sendo que o maior valor de eficiência foi de 50,55% no experimento 6.

Estatisticamente, com um nível de confiança de 95%, a concentração de tungstato de sódio é o fator mais significativo para o rendimento faradaico. Esta influência é ilustrada pelo gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.



S3. Gráfico de Pareto considerando a resposta do rendimento faradaico.

A1.2 Espessura e Aderência do Revestimento Metálico

As espessuras médias dos revestimentos metálicos para cada amostra foi averiguada em três regiões distintas dos substratos, antes e depois da eletrodeposição. As medias dos resultados são apresentadas na Tabela A3.

A3. Espessura das amostras.

Amostra	Massa (g)	Espessura (mm)
1	0,0268	0,018
2	0,0241	0,031
3	0,0674	0,011
4	0,1906	0,052
5	0,0293	0,001
6	0,0754	0,033
7	0,2492	0,007
8	0,324	0,077
9	0,1352	0,094
10	0,1409	0,018

11 0,1442 0,02

Nota-se que não há uma relação diretamente proporcional da espessura em função da massa do depósito. A ordem de grandeza dos valores das espessuras é muito pequena, além de que as aferições das espessuras foram realizadas de maneira aleatória antes e depois do experimento. Essas observações podem justificar a falta de proporcionalidade. Com esse estudo prévio foi determinado não realizar para os próximos ensaios a medição da espessura.

A1.3 Cinética de Remoção do Níquel

Para o estudo da cinética a cada 25 minutos o ensaio de eletrodeposição foi interrompido, retirada uma alíquota de 250 μ l e analisado no espectrofotômetro de UV-Vi. A Tabela A4 apresenta os valores dos percentuais de remoção do Ni após 100 minutos de ensaio.

A4. Remoção de níquel para cada ensaio de eletrodeposição.

Ensaio	Remoção (%)
1	35,65
2	10,51
3	20,84
4	48,39
5	74,02
6	44,02
7	27,26
8	23,25
9	57,03
10	61,24
11	40,18

Dentre os ensaios, aquele que apresentou maior remoção de níquel foi o ensaio 5.

Em ensaios preliminares com efluente real foi observada a remoção do níquel de águas residuais produzidas por uma indústria de galvanoplastia. A partir desses ensaios foram definidos de modo geral o tempo de ensaio determinado em 60 minutos e a quantidade de pontos para a análise da cinética (0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos).