



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA
QUÍMICA



***Estudo Experimental e Simulado de Eletrodeposição
da Liga Ni-W***

Mestrando: Wellington Antonio Barbosa

Orientadores: Prof. Dr. Shiva Prasad

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Campina Grande – PB

-2008-

Estudo Experimental e Simulado de Eletrodeposição da Liga Ni-W

Wellington Antonio Barbosa

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientadores: Prof. Dr. Shiva Prasad

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Campina Grande – PB

-2008-

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B238e

2008 Barbosa, Wellington Antonio.

Estudo experimental e simulado de eletrodeposição da liga Ni-W /
Wellington Antonio Barbosa.— Campina Grande, 2008.
43f.

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

Referências.

Orientadores :Prof . Dr. Shiva Prasad, Prof. Dr. José Jailson Nicácio
Alves.

1. Eletroquímica. 2. Eletrodeposição. 3. Corrosão. 4 Ligas Ni-W. I.
Título.

CDU – 66.087.2(043)

UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
975	04-06-08

Wellington Antonio Barbosa

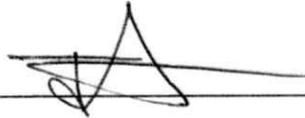
Estudo Experimental e Simulação da Eletrodeposição da Liga Ni-W

Dissertação aprovada em 28 de março de 2008 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros.

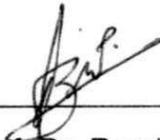
Banca examinadora



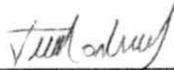
Prof. Dr. Shiva Prasad
(Orientador)



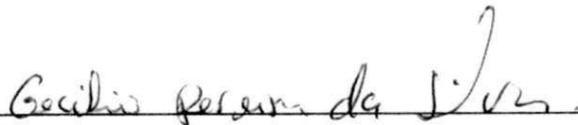
Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
(Orientador)



Prof. Dr. Romildo Pereira Brito
(Examinador)



Prof. Dr. Luis Gonzaga S. Vasconcelus
(Examinador)



Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva
(Examinador)

Campina Grande – PB

-2008-

Agradecimentos

Á minha esposa que me apoiou nesta jornada

Á minha mãe que tanto me incentivou

Aos amigos que acompanharam este trabalho

Aos professores que ajudaram no meu desempenho

Aos funcionários da UAEG

À Todos que direta ou indiretamente contribuíram com o
desenvolvimento deste trabalho

Dedicatória

À memória do meu pai
Antonio Barbosa de Melo, pois, o
mesmo, dedicou-se à minha
educação, Dedico este trabalho

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Gráfico de Pareto para a Eficiência de Deposição	21
FIGURA 02 - Superfície de resposta da influência da concentração do tungstato de sódio e sulfato de níquel na percentagem de massa depositada de Tungstênio	22
FIGURA 03 - Superfície de resposta da influência da concentração do tungstato de sódio e sulfato de níquel na percentagem de massa depositada de níquel	23
FIGURA 04 - Superfície Resposta da Eficiência de Deposição da Liga Ni-W	24
FIGURA 05 - Curva de polarização linear da liga Ni-W e do cromo duro	25
FIGURA 06 - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Ni-W e do cromo duro	26
FIGURA 07 - Gráfico da densidade de corrente de troca em função do potencial.....	27
FIGURA 08 - Gráfico da massa depositada em função do potencial.....	28
FIGURA 09 - Gráfico comparativo da eficiência catódica calculada e a eficiência obtida experimentalmente.....	30
FIGURA 10 - Gráfico comparativo da massa depositada calculada e a massa depositada obtida experimentalmente por eletrodeposição	31

LISTA DE TABELA

TABELA 01 - Constante cinética para o mecanismo de reação utilizada	11
TABELA 02 - Composição do banho da liga de Ni-W	13
TABELA 03 - Matriz de Planejamento fatorial 3^2 com dois elementos no ponto central	15
TABELA 04 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada.....	15
TABELA 05 - Tabela de resultados da otimização do banho.....	19
TABELA 06 - Resultados da ANOVA para a Eficiência de Deposição.....	20
TABELA 07 - Tabela dos Resultados da Corrente de Cada Componente da Reação.....	26
TABELA 08 - Tabela dos Resultados de Massa Depositada.....	27
TABELA 09 - Tabela de resultado de massa depositada e eficiência	28

LISTA DE SIMBOLOS

α	Coeficiente de transferência de carga
F	Constante de Faraday.
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura da solução na escala absoluta
i_0	Densidade de corrente
i	Corrente elétrica aplicada
K	Constante cinética
c	Concentração dos reagentes
θ	Fração da superfície coberta
m	Massa depositada
m_t	Massa total do depósito
E_q	Equivalente grama
Q	Carga elétrica
x	Porcentagem em peso do indutor presente no depósito
y	Porcentagem em peso do tungstênio presente no depósito

SUMÁRIO

1.0 – Introdução.....	1
1.1 – Justificativa.....	2
2.0 – Objetivos	4
2.1 – Objetivo Geral	4
2.2 – Objetivo Específico.....	4
3.0 – Revisão Bibliográfica.....	5
3.1 – Eletroquímica	5
3.1.1 – Eletrodeposição	5
3.1.2 – Corrosão	6
3.2 – Planejamento Experimental.....	6
3.3 – Estudos de Casos de Eletrodeposição.....	7
3.4 – Simulação.....	8
3.5 – Estudo Cinético	9
3.5.1 – Mecanismo de Reação	9
3.5.2 – Equação de Butler – Volmer	9
3.5.3 – Densidade de Corrente de Troca.....	11
3.6 – Estudos de Casos de Simulação.....	11
4.0 – Metodologia.....	13
4.1 – Preparação do Banho Eletrolítico da Liga de Ni-W	13
4.2 – Preparação do Substrato par a Eletrodeposição.....	14
4.3 –Planejamento Experimental.....	14
4.4 – Eletrodeposição.....	15
4.5 – Caracterização das Ligas	15
4.5.1 – Característica Amorfa da Liga.....	16
4.5.2 – Morfologia do Depósito	16

	10
4.5.3 – Composição da Liga	16
4.5.4 – Medidas de Corrosão.....	16
4.6 – Modelagem e Simulação	16
4.6.1 – Calculo de Massa Depositada	17
4.6.2 – Calculo da Eficiência.....	17
5.0 – Resultados e Discussões	19
5.1 – Otimização do Banho	19
5.2 – Resistência à Corrosão	25
5.3 – Modelagem e Simulação	26
5.4 – Validação do Modelo	29
6.0 – Conclusão	32
7.0 – Perspectivas	33
8.0 – Bibliografia.....	34
Anexos A	40
Anexos B	41
Anexos C	42
Anexos D	43

RESUMO

Os revestimentos protetores constituem uma importante forma de prevenção à corrosão, e a eletrodeposição é uma importante técnica utilizada na obtenção de revestimentos às superfícies metálicas com a finalidade de inibir a corrosão. Um dos revestimentos mais utilizados na eletrodeposição é o revestimento de cromo duro, devido suas excelentes propriedades de dureza, baixo coeficiente de atrito e grande resistência à corrosão, mas as suas aplicações industriais vêm tendo restrições ambientais ao processo de galvanização do cromo graças a sua toxicidade, com isso, é necessário o estudo de alternativas aceitáveis para a substituição da eletrodeposição de cromo. Entre as possíveis alternativas a eletrodeposição de ligas contendo tungstênio parece ser uma escolha interessante e segura, pois o tungstênio está localizado no mesmo grupo da tabela periódica (grupo VI) e é esperado que possua propriedades químicas semelhantes ao cromo. Com o avanço das técnicas computacionais e com o incrível progresso dos próprios computadores, a simulação numérica tornou-se uma importante ferramenta de auxílio nas pesquisas científicas. O estudo proposto teve como finalidade desenvolver ligas metálicas Ni-W resistentes à corrosão e utilizar uma simulação numérica para prever o comportamento do processo de eletrodeposição. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga Ni-W foi constituído dos seguintes reagentes: Fosfato de boro, sulfato de níquel, tungstato de sódio, citrato de amônia, e o 1-dodecilsulfato de sódio. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônia ou ácido sulfúrico. As ligas Ni-W foram eletrodepositadas sobre um substrato de cobre. As condições ótimas para composição do banho em relação a eficiência de deposição para liga Ni-W foram obtidas utilizando as concentrações de 0,093M para o tungstato de sódio e de 0,111M para o sulfato de níquel obtendo uma eficiência de aproximadamente 61%. Para modelagem e simulação utilizou-se um mecanismo de reação conhecido e aplicou-se a equação Butler-Volmer com a intenção de obter a corrente de troca para cálculo da massa depositada. A partir dos resultados foi possível realizar um estudo comparando-os com os resultados experimentais e assim analisar o comportamento do modelo.

1.0 – INTRODUÇÃO

Os revestimentos protetores, constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente a atmosférica e podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies, os revestimentos mais comuns são os de cobre, níquel e cromo (HAMID, 2003). A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas, uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com a finalidade de inibir a corrosão, que ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob a influencia do meio ambiente (EINATI *et al.* 2005; GRAEF *et al.* 1996).

A eletrodeposição de cromo é amplamente utilizada devido as suas excelentes propriedades de dureza, baixo coeficiente de atrito e grande resistência à corrosão. Porém, sua aplicação industrial esta limitada por restrições ambientais ao processo de galvanização do cromo, isto conduziu a uma discussão na literatura sobre alternativas aceitáveis para a substituição da eletrodeposição de cromo. Entre as possíveis alternativas a eletrodeposição contendo tungstênio parece ser uma escolha interessante e segura, pois o tungstênio está localizado no mesmo grupo da tabela periódica (grupo VI) e é esperado que possua propriedades químicas semelhante ao cromo (NETO *et al.* 2006; GRAEF *et al.* 1996).

O tungstênio apresenta as seguintes propriedades: alta resistência à corrosão, dureza, mesmo em temperaturas elevadas, baixo coeficiente de dilatação, alta condutividade térmica, além de não ser atacado por nenhum ácido mineral à temperatura ambiente e forma ligas duras com o cobalto, retendo algumas de suas propriedades incomuns (SANTANA *et al.* 2007). Sabe-se que o tungstênio não pode ser eletrodepositado a partir de uma solução aquosa na sua forma pura. Porém, a co-deposição de tungstênio na forma de liga com os elementos dos metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co) vem tendo êxito na produção de revestimentos com boa resistência à corrosão (NETO *et al.* 2006; SANTANA *et al.* 2007 e BALARAJU *et al.* 2006).

Com o avanço das técnicas computacionais e com o incrível progresso dos próprios computadores, a simulação numérica tornou-se uma importante ferramenta de auxilio nas pesquisas científicas, onde é possível simular diferentes situações, ela pode ser usada para diminuir as dificuldades encontradas e para analisar problemas

em que observações diretas podem ser demoradas ou de custo muito elevado.

Modelagem é a uma forma abstrata e simplificada da realidade, capaz de integrar as principais interações e comportamento do sistema estudado, apta a ser manipulada com o objetivo de prever as conseqüências da modificação de um ou de vários parâmetros sobre o comportamento do sistema. A modelagem computacional é uma alternativa para ajudar na tomada de decisões e definição de produtos melhores e mais econômicos, tanto na indústria como na pesquisa (SPEDDING, 1988).

O objetivo é desenvolver ligas metálicas de níquel-tungstênio através do processo de eletrodeposição e utilizar a equação de Butler-Volmer e um mecanismo de reação conhecido para desenvolver um modelo matemático para simular o processo de eletrodeposição e validar o modelo com os resultados experimentais.

1.1 – Justificativa

Os danos causados pela corrosão dos metais causam enormes prejuízos para a indústria. O aumento dos custos decorre, não só da necessidade de substituir peças danificadas, mas também dos danos causados por contaminação, paradas desnecessárias e perda de rendimento. Além disso, existem sempre a suspeita de insegurança em equipamentos, que podem reduzir a produtividade do pessoal. Tais problemas, podem ser minimizados, usando-se técnicas de revestimento superficial protetor, que aumentam a vida útil dos equipamentos.

Um dos revestimentos mais utilizados é o do cromo, mas devido a sua toxicidade ele vem tendo restrições ambientais na sua utilização, com isso é necessário pesquisar novas alternativas de revestimento e a eletrodeposição de Ni-W pode ser a solução deste problema.

Com os avanços na área de informática, modernos equipamentos e novas linguagens de programação e de simulação têm permitido empregar técnicas de simulação nas diversas áreas do conhecimento, no caso específico das engenharias, as técnicas de simulação têm trazido benefícios como:

- A previsão de resultados na execução de uma determinada ação.
- A redução de riscos na tomada decisão.
- A identificação de problemas antes mesmo de suas ocorrências.
- A redução de custos com o emprego de recursos.
- A constatação da viabilidade de um determinado projeto em termos

técnicos e econômicos.

A modelagem e simulação numérica proporcionam uma percepção do comportamento, do processo. Os resultados do modelo podem ser úteis para avaliar se a expressão analítica é capaz de ajustar os dados experimentais, com isso validar ou não o modelo.

2.0 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver ligas metálicas de Ni-W resistentes à corrosão e utilizar uma simulação numérica para prever o comportamento do processo de eletrodeposição.

2.2 – Objetivo Específico

- Desenvolver novas ligas amorfas de W com o Ni.
- Otimizar dos componentes do banho.
- Caracterizar essa liga quanto a sua:
 - Resistência à corrosão;
 - Amorficidade;
 - Morfologia.
- Simular o processo de eletrodeposição e comparar os resultados previstos com os experimentais para ajuste e validação do modelo.

3.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Eletroquímica

Eletroquímica é o estudo de sistemas capazes de integrar trabalho elétrico útil a partir de reações de oxirredução (célula galvânica) ou sistema nos quais ocorrem processos de oxirredução ao receberem trabalho útil elétrico (eletrólise). Ao passar uma corrente elétrica através de uma interface metal/eletrólito, ocorrem reações químicas de oxidação ou de redução nas quais o metal pode, ou não, participar. Assim é enunciada a lei de Faraday que diz: “A passagem de corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada de uma reação eletrolítica”. Faraday também propôs que: “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e esta determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa”. Isto quer dizer que, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico deverá ser oxidado ou reduzido (TICIANELLI e GONZALES; 1998).

3.1.1 – Eletrodeposição

Existem diferentes formas de proteção metálica e as camadas metálicas protetoras são amplamente utilizadas, elas são aplicadas por diferentes técnicas como: Imersão à quente, cimentação, revestimento mecânico, eletrodeposição, condensação de vapor de metal e pulverização do metal. Em consequência do desenvolvimento dos geradores de corrente contínua a prática da eletrodeposição tornou-se o processo mais utilizado para a proteção dos metais (WOLYNEC, 1998). A eletrodeposição é um processo comumente utilizado, pois se consegue revestimento muito fino. É economicamente importante porque se consegue proteção adequada com uma camada bem fina, evitando excesso do metal eletrodepositado, que pode ser de alto custo. Nesse processo, o material a ser protegido é colocado como catodo de uma cuba eletrolítica, onde os eletrólitos contêm sal do metal a ser usado no revestimento podendo o anodo ser também do metal a ser depositado. A espessura da película e suas propriedades dependem da densidade de corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivos e natureza do metal-base (catodo) (GENTIL, 2003).

3.1.2 – Corrosão

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos. A deterioração pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas, ou não metálicos, como concreto, borracha, polímeros e madeira também é considerada como corrosão (GENTIL, 1996). A ênfase aqui descrita foi sobre a corrosão dos materiais metálicos. Esta corrosão é denominada corrosão metálica.

Para avaliar o comportamento dos revestimentos quanto à resistência à corrosão são utilizadas técnicas tais como: exposição em câmara de névoa salina, teste *Kesternicht*, teste em câmara úmida e métodos eletroquímicos. Dentre as técnicas eletroquímicas que podem ser utilizadas as mais comuns são curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A técnica de EIE vem se tornando muito popular em diversas áreas, pois uma série de informações podem ser obtidas quando se aplicam medidas de impedância em corrente alternada para avaliar sistemas eletroquímicos (TOMACHUK *et al.* 2002). A EIE é uma técnica de análise de resposta em frequência baseada no envio de um sinal senoidal de potencial ao sistema e leitura da corrente induzida. A relação entre o sinal de entrada e a resposta induzida representa a impedância característica do sistema e fornece importantes informações sobre características eletroquímicas do processo de degradação (TOMACHUK *et al.* 2002; GIROTTI *et al.* 1999).

3.2 – Planejamento Experimental

O planejamento experimental utilizado é a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas usada para o melhoramento e otimização de processos (SANTANA *et al.* 2007). Esta técnica consiste na escolha de um delineamento experimental seguida de uma modelagem matemática, que é realizada ajustando os modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais, obtidos através de planejamentos fatoriais, onde em seguida é possível, localizar regiões da superfície de resposta que satisfaçam as condições ótimas de operação para um sistema, o objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (BARROS *et al.* 2001).

3.3 – Estudos de Casos de Eletrodeposição

O desenvolvimento de revestimentos metálicos cada vez mais resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico, bem como a substituição de processos poluentes por processos menos agressivos ao meio ambiente, tem originado inúmeros estudos na área de eletrodeposição de metais e ligas (DOLATI *et al.* 2003; WANG e WATANABLE, 2003; CHEN *et al.* 2004b; SRIRAMAN, *et al.* 2006). Dentre os vários materiais obtidos por esta técnica, as ligas metálicas amorfas vêm despertando interesse crescente.

Dentre as várias alternativas em desenvolvimento, vêm se destacando nos últimos anos as ligas metálicas amorfas, também denominadas ligas vítreas ou não cristalinas, como os materiais mais promissores para esta finalidade (FEDRIZZE *et al.* 2002; CAPEL *et al.* 2003; JUSKENAS *et al.* 2006; NETO *et al.* 2006). Estes materiais apresentam como excelentes propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e resistência à corrosão muito superior aos materiais cristalinos de composição similar (CAPEL *et al.* 2003; PARENTE *et al.* 2001; WU *et al.* 2004; DOTEN e STOJEK, 1996; KANG e LALVANI, 1992). Estas ligas podem ser obtidas por diferentes técnicas, sendo a eletrodeposição uma das mais comumente utilizadas por possibilitar a obtenção de ligas com amplas faixas de composições, com elevada pureza e homogeneidade química. Além disso, esta técnica também permite o controle de parâmetros importantes dos depósitos, como composição química, microestrutura, espessura da camada e possibilita revestir diferentes tipos de substratos nas mais diferentes formas geométricas (NETO, 1991; RABELO, 1991).

A literatura relata que a eletrodeposição do tungstênio no estado puro, seja a partir de soluções aquosas ou orgânicas, não tem sido conseguida com êxito, mas a deposição conjunta com metais do grupo do ferro tem sido realizada com sucesso, tanto em meio alcalino como em meio ácido (CAPEL *et al.* 2003; METZLER *et al.* 2003). Os eletrólitos usualmente contém o tungstênio na forma de tungstato, ao lado de metais do grupo do ferro e de agentes complexantes (HAMID, 2003).

Metzler *et al.* (2003) estudaram a codeposição de tungstênio e níquel sobre eletrodo de disco rotatório, em meio de sulfato e utilizando citrato de sódio como complexante. Segundo estes autores, a velocidade de deposição do tungstênio é profundamente influenciada pelo transporte de massa, indicando que as espécies

eletroativas em solução encontram-se realmente na forma de complexos precursores do tipo $[(Ni)(WO_4)(Cit)(H)]^{2-}$ ou $[(Ni)(WO_4)_2(H)_2(Cit)]^{3-}$ em baixas concentrações, tendo em vista a elevada repulsão eletrostática entre as cargas dos íons reagentes. Assim, a obtenção destas ligas requer um cuidadoso controle sobre o pH do eletrólito, uma vez que a estabilidade dos complexos em geral está associada a este parâmetro.

Habazaki *et al.* (2002), estudaram as características da eletrodeposição de filmes de óxidos de tungstênio para o tratamento eletroquímico de água. Graef *et al.* (1996), estudaram a evolução de fases no processo de eletrodeposição da liga Ni-W-B e sua resistência a corrosão. Younes-Metzler *et al.* (2003), fizeram um estudo detalhado do efeito da concentração do tungstênio, efeito do oxigênio, efeito do pH e efeito da temperatura no processo de eletrodeposição da liga de Ni-W. Donten *et al.* (2000), estudaram a eletrodeposição e as propriedades das ligas de Ni-W, Fe-W e Fe-Ni-W das camadas amorfas, além disso, fizeram uma comparação das propriedades das ligas trabalhada e estudada a formação de micro rachaduras na superfície das ligas eletrodepositadas. Delphine *et al.* (2003), estudaram as características do tungstênio no processo de eletrodeposição na preparação de filmes semicondutores. Wu *et al.* (2004), estudaram o mecanismo de redução da ligas de Ni-P-W. Gao *et al.* (2004) compararam as ligas de Ni-P e Ni-W-P e obtiveram como resultado que a adição de um terceiro elemento passivado como W melhora a resistência de corrosão das ligas. Eliaz *et al.* (2005), estudaram os efeitos do banho eletroquímico contendo citrato e as condições operacionais.

3.4 – Simulação Numérica

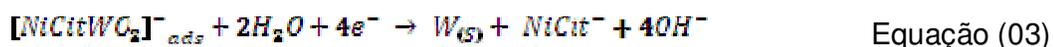
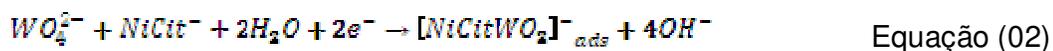
A modelagem simulação de processos por meio do desenvolvimento de modelos matemáticos e progamas computacionais tem se mostrado como uma ferramenta de grande utilidade no auxílio ao projeto de novas máquinas, ou no aprimoramento das já existentes, permitindo a diminuição de custos e tempo (SOUZA *et al.*, 1998). É uma alternativa para ajudar na tomada de decisões e definição de produtos melhores e mais econômicos, tanto na indústria como na pesquisa (SPEDDING, 1988).

3.5 – Estudo Cinético

3.5.1 – Mecanismo de Reação

Mecanismo de Reação é o conjunto das etapas de uma reação, ele fornece informações de grande importância prática, podendo fornecer informações sobre como as moléculas individuais (ou átomos ou íons) interagem umas com as outras. É o conjunto das etapas de uma reação. A etapa lenta é a que determina a velocidade da reação. O mecanismo de uma reação é proposto com base no estudo de sua velocidade.

O mecanismo de reação utilizado é igual ao mecanismo publicado para o sistema Ni-Mo estudado por Podlaha e Landolt (1996) e aplicado por Ahlqvist (2003). Assume que o níquel é complexado com os íons de citrato e os excessos de citrato não são complexado na solução. O complexo de citrato níquel reduz a níquel-metal e o citrato permanece em solução. O metal tungstênio é formado por duas etapas, na primeira etapa os íons de tungstato reagem com o complexo citrato níquel e forma um intermediário ternário, que é adsorvido na superfície do cátodo. Este complexo ternário envolvendo níquel, citrato e tungstênio, reduz a forma tungstênio metálico e o complexo citrato níquel retorna em solução. Em duas reações envolvendo a redução tungstênio, o complexo citrato níquel age como indutor das espécies. O hidrogênio gás evoluindo na superfície do cátodo é considerado como a única reação paralela.



3.5.2 – Equação de Butler-Volmer

O estudo da cinética eletroquímica de eletrodeposição de metais esta relacionado à equação de Butler-Volmer. Essa equação demonstra como a

densidade de corrente através da interface metal-solução depende do sobrepotencial, que é igual à diferença entre o potencial externo aplicado ao sistema e o potencial de equilíbrio do sistema, mostra que pequenas variações de sobrepotenciais produzem grandes variações na densidade de corrente e as Equações 05, 06, 07 e 08 representam as equações de Butler-Volmer que foram utilizadas por Podlaha e Landolt (1996) e também por Ahlqvist (2003) e neste trabalho estas equações estão sendo aplicadas na simulação numérica.

$$i_{NiCl_2} = -K_{NiCl_2} \cdot c_{NiCl_2} \cdot (1 - \theta) \cdot e^{\left(-\alpha_{c,NiCl_2} \cdot \frac{2F}{RT} \cdot E\right)} \quad \text{Equação (05)}$$

$$i_{WO_3^-} = -K_{WO_3^-} \cdot c_{WO_3^-} \cdot c_{NiCl_2} \cdot (1 - \theta) \cdot e^{\left(-\alpha_{c,WO_3^-} \cdot \frac{2F}{RT} \cdot E\right)} \quad \text{Equação (06)}$$

$$i_{WNiCl_2_{ads}} = -K_{WNiCl_2_{ads}} \cdot \theta \cdot e^{\left(-\alpha_{c,WNiCl_2_{ads}} \cdot \frac{1F}{RT} \cdot E\right)} \quad \text{Equação (07)}$$

$$i_{H_2} = -K_{H_2} \cdot (1 - \theta) \cdot e^{\left(-\alpha_{c,H_2} \cdot \frac{1F}{RT} \cdot E\right)} \quad \text{Equação (08)}$$

$$K_{NiCl_2} \cdot c_{NiCl_2} \cdot c_{NiCl_2} \cdot e^{\left(-\alpha_{c,WO_3^-} \cdot \frac{2F}{RT} \cdot E\right)} + K_{WNiCl_2_{ads}} \cdot \theta \cdot e^{\left(-\alpha_{c,WNiCl_2_{ads}} \cdot \frac{1F}{RT} \cdot E\right)} + K_{H_2} \cdot (1 - \theta) \cdot e^{\left(-\alpha_{c,H_2} \cdot \frac{1F}{RT} \cdot E\right)} = i_{total}$$

Equação (09)

A Equação (09) foi desenvolvida a partir das equações 06 e 07 com o objetivo de determinar a fração da superfície recoberta pelas espécies adsorvidas no substrato e admite que a fração da superfície vazia é (1-θ).

ONDE:

α = é o coeficiente de transferência de carga, que depende da energia necessária para vencer a dupla camada elétrica entre o metal e a solução.

$F = 96500$ (C) Constante de Faraday.

$R = 8,314$ (J/molK) Constante universal dos gases.

$T = 298$ (K) Temperatura da solução na escala absoluta.

c – Concentração

θ – É a fração da superfície coberta

i_0 (A/m²) – É a densidade de corrente do sistema, para cada reação.

Tabela 01 – Constante cinética para o mecanismo de reação utilizada.

Constante Cinética – K	
$NiCit^-$	0,02 Am/mol
WO_4^{2-}	0,000012 Am ⁴ /mol ²
$WNiCit_{Ads.}^-$	0,09 A/m ²
H_2	3 A/m ²

Fonte – AHLQVIST (2003)

3.5.3 – Densidade de Corrente de Troca

Em um sistema de eletrodo em equilíbrio a quantidade de reações anódicas e catódicas são iguais, logo nessa situação as densidades de corrente anódica (i_a) e densidade de corrente catódica (i_c) também serão iguais ($i_a = i_c$), e são chamadas de densidade de corrente de troca (i_0), pois nessa situação existe uma troca de cargas entre as áreas anódicas e catódicas são iguais, com isso, densidade de corrente de troca pode ser definida como a quantidade de reações que ocorrem num sistema eletrodo quando este estiver em equilíbrio.

3.6 – Estudos de Casos de Simulação

Neste tópico esta sendo mostrado alguns trabalhos que utilizaram modelagens e simulações numéricas nos estudos de eletrodeposição e de transferência de massa com auxilio das equações de Butler – Volmer.

Ahlqvist (2003), estudou a eletrodeposição de Co-W e Ni-W e realizou uma modelagem matemática e simulação numérica em relação a essas ligas. Os autores avaliaram a composição do depósito, morfologia e as propriedades das ligas de Co-W e Ni-W.

Podlaha *et al.* (1994), desenvolveu um modelo matemático para prever a influência do citrato na eletrodeposição de Cu-Ni sobre um cilindro rotativo e observou que com o aumento da concentração do citrato obteve uma diminuição na taxa de reação.

Bossche *et al.* (2002), estudou o processo de eletrodeposição em eletrodos de disco giratório e comparou com os resultados da simulação numérica baseado na combinação do modelo de Butler / Volmer e overpotential, ele observou que a

simulação numérica é um instrumento interessante para ter uma melhor compreensão das reações no eletrodo do processo de eletrodeposição, contudo, sem uma adequada reação do modelo, os resultados esperados podem não ser alcançados.

Pauwels *et al.* (2004), estudou analiticamente e numericamente, por meio do sistema, o Volmer - Heyrovsky o mecanismo de reação e uma transferência de massa controlada onde os desvios entre os valores numéricos e analíticos podem ser relacionadas com a forma com que os fenômenos transferência de massa ocorrem na abordagem analítica. O mecanismo de reação, com a aplicação de Hermann Nernst, confirmou que os resultados numéricos podem ser muito bom de acordo com as soluções analíticas em relação a transferência de massa.

4.0 – METODOLOGIA

Neste capítulo trata dos materiais e da metodologia aplicada para obtenção dos resultados relacionados no presente trabalho. Inicialmente mostra a preparação do banho eletrolítico e a preparação do substrato, como também mostra o planejamento experimental que teve como referência os estudos realizados por Santana *et al.* (2007), estão os aqui equipamentos utilizadas na eletrodeposição, na caracterização e nos testes de corrosão, que também teve como referência os estudos realizados por Santana *et al.* (2007), a modelagem e simulação teve como referência os estudos realizados por Ahlqvist (2003).

4.1 – Preparação do banho eletrolítico da liga Ni-W

O banho eletrolítico utilizado para eletrodeposição da liga de Ni-W esta apresentado na Tabela 01 com suas devidas concentrações utilizadas. O ácido fosfórico foi adicionado com a finalidade de reagir com o tetraborato de sódio e produzir o fosfato de boro que tem a capacidade de distorcer a estrutura cristalina. O sulfato de níquel foi adicionado ao banho como fonte de níquel, além de servir como indutor para o tungstênio. O tungstato de sódio foi adicionado como fonte de tungstênio. O citrato de amônia foi adicionado como agente complexante e com os testes preliminares foi possível determinar a concentração deste complexante, para garantir a estabilidade do banho nas diferentes concentrações do tungstato de sódio e do sulfato de níquel. O 1-dodecilsulfato de sódio foi adicionado como agente surfactante para reduzir pite do hidrogênio. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônia ou ácido sulfúrico. As concentrações de tungstato de sódio e sulfato de níquel foram obtidas a partir de análises preliminares.

Tabela 02 – Composição do banho da liga de Ni-W

REAGENTES	CONCENTRAÇÕES
H_3PO_4	0,10M
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0,10M
1-dodecilsulfato de sódio	0,0350g/L
$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$	0,20M
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0,031M - 0,093M

NiSO ₄ .6H ₂ O	0,037M - 0,111M
--------------------------------------	-----------------

4.2 – Preparação do substrato para eletrodeposição

Foi utilizado como eletrodo de trabalho um substrato de cobre, cortados na forma de um quadrado por 2 x 2 cm que possui uma área superficial de aproximadamente 8 cm². O eletrodo de cobre foi lixado, inicialmente com uma lixa 400, em seguida o eletrodo polido com uma lixa 600 e mergulhado em uma solução de 10% de hidróxido de sódio, para desengraxar a superfície do material, logo depois mergulhado em uma solução de 1% ácido sulfúrico para ativar a superfície e depois polido com uma lixa de 1200. Posteriormente o eletrodo foi posto em uma estufa para secar a 60°C. Como contra eletrodo foi utilizado uma malha cilíndrica de platina. O catodo ou substrato foi centralizado no interior do anodo de platina.

4.3 – Planejamento Experimental

Na otimização dos experimentos foi utilizado um planejamento fatorial completo 3², com 2 experimentos no ponto central, totalizando 11 experimentos (ANNADURAI, *et al.* 2002) mostrado na Tabela 03.

As variáveis de entrada avaliadas foram as concentrações de tungstato de sódio e de sulfato de níquel, sobre a eficiência de deposição do sistema, bem como suas possíveis interações. Os valores codificados e reais das variáveis de entrada foram mostrados na Tabela 04.

Os experimentos foram realizados mantendo constante densidade de corrente, agitação mecânica, pH, temperatura do banho e o tempo do experimento. As condições para realização dos experimentos foram:

Densidade de Corrente – 20mA/cm²

Agitação Mecânica – 15rpm

pH – 8,0

Temperatura – 70°C

Tempo – 3600s

Variáveis de Entrada (Fatores):

Fator 1 – Tungstato de Sódio (concentração)

Fator 2 – Sulfato de Níquel (concentração)

Variável de Saída (Resposta):

Eficiências de deposição do sistema

Tabela 03 – Matriz de Planejamento fatorial 3^2 com dois elementos no ponto central.

EXPERIMENTOS	FATOR 1	FATOR 2
01	-1	-1
02	-1	0
03	-1	1
04	0	-1
05	0	0
06	0	1
07	1	-1
08	1	0
09	1	1
10	0	0
11	0	0

Tabela 04 – Valores codificados e reais das variáveis de entrada.

VARIÁVEL	NÍVEL -1	NÍVEL 0	NÍVEL +1
Fator 1	0,0310	0,0620	0,0930
Fator 2	0,0370	0,0740	0,1110

4.4 – Eletrodeposição

Durante a eletrodeposição foi utilizado para o controle da densidade de corrente, um potenciostato/galvanostato PGSTATE 30 da Autolab; a temperatura foi controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2; a agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotatório EG&G PARC 616.

4.5 – Caracterização das ligas

As ligas foram caracterizadas para avaliar seu caráter amorfo, sua composição química e sua resistência à corrosão, verificando-se também, a existência de trincas e nódulos na superfície do depósito.

4.5.1 – Característica amorfa da liga

A caracterização da estrutura amorfa foi realizada através de difração de raio (DRX), utilizando o equipamento Siemens D500, com a radiação K-alfa do Cobre, com um passo de 0.02° e um tempo de parada de 1s.

4.5.2 – Morfologia do depósito

Para análise de superfície foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips XL30. Esta análise mostra o comportamento da superfície do eletrodo em forma de imagem. Tendo como principal objetivo avaliar se os depósitos possuem ou não micro rachaduras além, de medir a espessura do depósito.

4.5.3 – Composição química da liga

Para análise da composição da liga foi utilizado o aparelho de energia dispersiva de raio-X, Philips XL30 (EDAX) acoplado ao MEV. Esta técnica é uma análise não destrutiva que analisa apenas a superfície do eletrodo, sem atingir o substrato de cobre.

4.5.4 – Medidas de corrosão

Para análise de corrosão foi utilizado um postentostato/galvanostato AUTOLAB PG STATE 30, para as medidas de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 1mV/s e impedância eletroquímica foi realizada em um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,004 Hz respectivamente. Foi usado como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl, e o meio corrosivo foi o NaCl a 0,5M em solução.

4.6 – Modelagem e Simulação

A modelagem e simulação foram realizadas através de um modelo matemático desenvolvido com o auxílio das Equações (01, 02, 03, 0,4) que são as equações do mecanismo de reação que nos forneceu informações que foram aplicadas nas equações Butler – Volmer que são representadas pelas Equações (05, 06, 07, 08), com isso foi possível obter os valores da densidade de corrente de troca e calcular a massa depositada de cada componente da reação, que é mostrado a seguir.

4.6.1 – Calculo da Massa Depositada

A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica, essa é a forma genérica do enunciado de Faraday. Ele também propôs: A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa. Pode-se dizer que, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvido no processo eletródico devera ser oxidado ou reduzido. A carga correspondente a um equivalente de elétrons é conhecida como lei de Faraday e corresponde matematicamente, a

$$F = N.e, \quad (10)$$

Onde F é a constante de Faraday, N é o numero de Avogadro e e é a carga do elétron. Substituindo-se os valores de N e de e, obtém-se com boa aproximação $F=96.500C$.

Em uma eletrolise onde a corrente é mantida constante, a massa do material envolvido em cada um dos processos eletródicos pode ser calculado pela expressão:

$$m = \frac{E_q \cdot i_o \cdot t}{F}$$

(11)

onde i_o é a densidade de corrente em A/m^2 , t é o tempo em segundos e E_q é o equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico, ou seja:

$$E_q = \frac{mol}{n}, \quad (12)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

4.6.2 – Cálculo da Eficiência

É baseado nas leis de Faraday que calcula-se as quantidades de cargas práticas e teóricas obtendo assim as eficiências catódicas. Para tal finalidade, utilizamos o seguinte procedimento: Em primeiro lugar é calculado o valor da carga prática, para tal finalidade é utilizado a Equação (13), que faz o cálculo da carga do

indutor (Ni) e a Equação (14) que faz o cálculo da carga do metal tungstênio (W).

$$Q_{ind} = \frac{m_t \cdot F}{E_{q\ ind}} \cdot x \quad (13)$$

A equação calcula a carga do tungstênio

$$Q_W = \frac{m_t \cdot F}{E_{q\ W}} \cdot y \quad (14)$$

Onde:

m_t = massa total do depósito

$E_{q\ ind}$ = equivalente grama do indutor (Ni)

$E_{q\ W}$ = equivalente grama do tungstênio

x = é a percentagem em peso do indutor presente no depósito obtida por medidas de energia dispersiva de raios – X (EDX)

y = é a percentagem em peso do tungstênio presente no depósito obtida por medidas de energia dispersiva de raios – X (EDX)

O cálculo da carga prática é realizado utilizando a equação 15.

$$Q_{prático} = Q_{ind} + Q_W \quad (15)$$

Calculado a carga prática é calculada a carga teórica para obtenção da eficiência de deposição.

Para carga teórica, temos:

$$Q_T = i \cdot t \quad (16)$$

Onde

i = corrente elétrica aplicada

t = tempo de eletrodeposição

Temos, então, para cálculo da eficiência catódica:

$$Efic = \frac{Q_P}{Q_T \cdot 100} \% \quad (17)$$

5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é apresentado os resultados e discussões obtidos através da otimização do banho eletrolítico e dos ensaios de corrosão sobre o substrato de cobre, também são apresentados os resultados e discussões obtidos através da simulação numérica.

5.1 – Otimização do Banho

Os resultados apresentados na Tabela 05 foram obtidos através do estudo da otimização do banho eletroquímico, foi realizado utilizando uma matriz planejamento, onde foi possível preparar diferentes banhos variando as concentrações de tungstato de sódio e do sulfato de níquel. Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando as curvas de polarização potenciodinâmica linear e a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica que fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, suas informações são de grande interesse no estudo da resistência à corrosão de ligas, com isso verificar quais as concentrações do banho que obtiveram depósitos com melhores resultados em relação à resistência à corrosão. Os resultados da eficiência de deposição foi obtida através dos cálculos mostrados no item 4.6.2 da metodologia, este resultado tem uma grande importância pois será realizado uma modelagem matemática onde será obtido os resultados de massa depositada que será comparado ao resultado da eficiência de deposição do experimento.

Tabela 05 – Tabela de resultados da otimização do banho

EXP.	Tungstato de Sódio	Sulfato de Níquel	W w%*	Ni w%**	E Corrosão(V)	Rp(Ohm)	Eficiência
01	-1	-1	37,63	62,37	-0,368	6,113x10 ³	20,86
02	-1	0	31,67	68,33	-0,394	5,126x10 ³	32,96
03	-1	1	25,28	74,72	-0,443	7,293x10 ³	52,18
04	0	-1	39,62	60,38	-0,456	7,143x10 ³	21,86
05	0	0	33,22	66,78	-0,426	7,356x10 ³	39,53
06	0	1	34,65	65,35	-0,429	8,031x10 ³	58,53
07	1	-1	44,09	55,91	-0,419	7,309x10 ³	24,33
08	1	0	33,82	66,18	-0,404	1,066x10 ³	47,55
09	1	1	33,12	66,88	-0,439	1,669x10 ⁴	61,06
10	0	0	33,73	66,27	-0,434	8,757x10 ³	38,50
11	0	0	36,41	63,59	-0,453	9,187x10 ³	40,86

* = Percentual mássico de Tungstênio

** = Percentual mássico de Níquel

Os resultados foram analisados por um modelo matemático de 2ª ordem com auxílio do software Statistica 5.0 com níveis de confiança de 95% ($P < 0,05$) e obtivemos os coeficientes do modelo para a obtenção da Equação 18 que é a equação de regressão do modelo matemático onde o (x) representa a concentração de tungstato de sódio, (y) a concentração de sulfato de níquel e (xy) é a interação entre as concentração de tungstato de sódio e sulfato de níquel, os valores em negrito das equações são os valores significativo e (R^2) do modelo que mostra a variação explicada pela equação de regressão.

$$Efic. = \mathbf{39,88526} + \mathbf{4,49000} \cdot x - 0,01316 \cdot x^2 + \mathbf{17,45333} \cdot y - 0,07316 \cdot y^2 + 1,35250 \cdot xy$$

Equação (18)

$R^2 = 0,98138$ para a eficiência de deposição

Os resultados da análise de variância para 95% de confiança mostra que o modelo é significativo e preditivo apenas para valores de $P < 0,05$ e é possível observar na Tabela 06 os valores de P para a eficiência de deposição.

Tabela 06 – Resultados da ANOVA para a Eficiência de Deposição

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1)W (L)	120,961	1	120,961	20,3882	0,006310
W (Q)	0,000	1	0,000	0,0001	0,993472
(2)Ni (L)	1827,713	1	1827,713	308,0650	0,000011
Ni (Q)	0,014	1	0,014	0,0023	0,963722
1L x 2L	7,317	1	7,317	1,2333	0,317297
Erro residual	29,664	5	5,933		
Soma total	1985,672	10			

Com o gráfico de Pareto é possível observar melhor, os resultados que obtiveram significância estatística, pois é possível observar os valores de t calculado na altura da barra e o t tabelado que é o ponto onde delimita a área de $P < 0,05$, os valores significativos são os que obtiveram os valores de t calculado na área de $P < 0,05$, com isso tem-se que o termo que representa o níquel linear tem uma maior influência estatística, de acordo com o modelo estatístico aplicado.

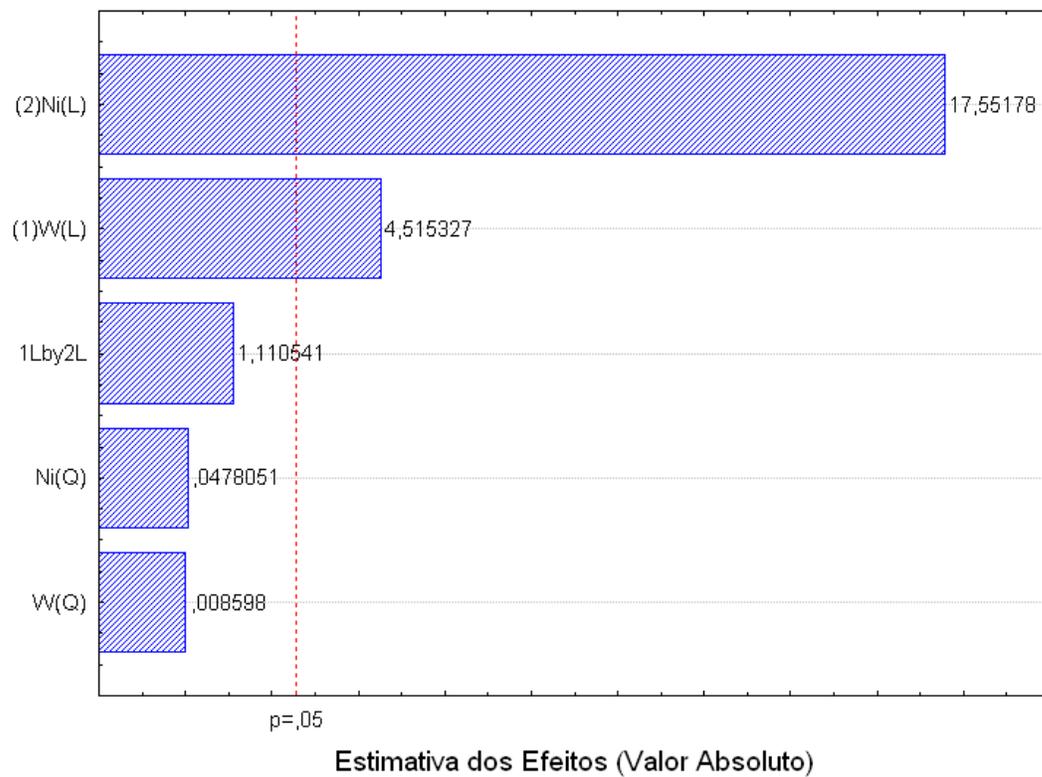


Figura 01 – Gráfico de Pareto para a Eficiência de Deposição

A influência da concentração do tungstato de sódio e sulfato de níquel na percentagem de massa depositada do tungstênio é observado na Figura 02, onde os resultados apresentados indicam uma maior deposição nos maiores valores de concentração do tungstato de sódio e menores valores de concentração do sulfato de níquel, isto ocorre porque o tungstato de sódio é a única fonte tungstênio no banho eletroquímico.

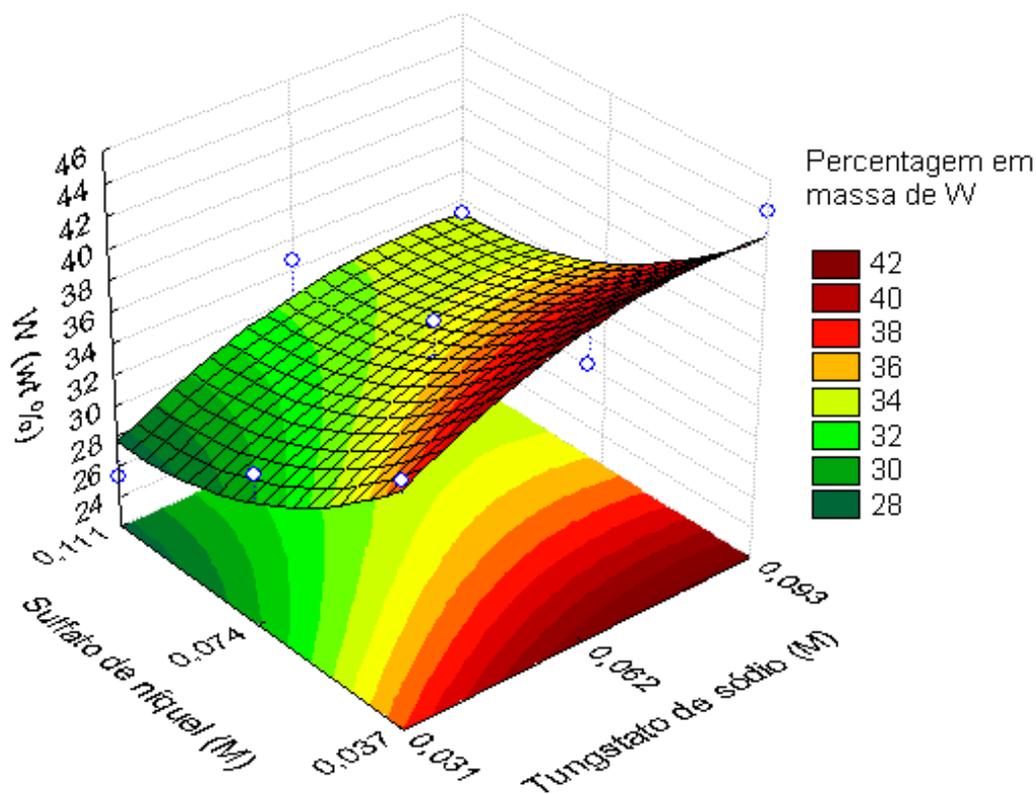


Figura 02 – Superfície de resposta da influência da concentração do tungstato de sódio e sulfato de níquel na percentagem de massa depositada de Tungstênio.

A influência da concentração do tungstato de sódio e sulfato de níquel na percentagem de massa depositada de níquel é observado na Figura 03, onde os resultados apresentados indicam uma maior deposição nos maiores valores de concentração de sulfato de níquel e menores valores de concentração do tungstato de sódio, isto ocorre porque o sulfato de níquel é a única fonte níquel no banho eletroquímico.

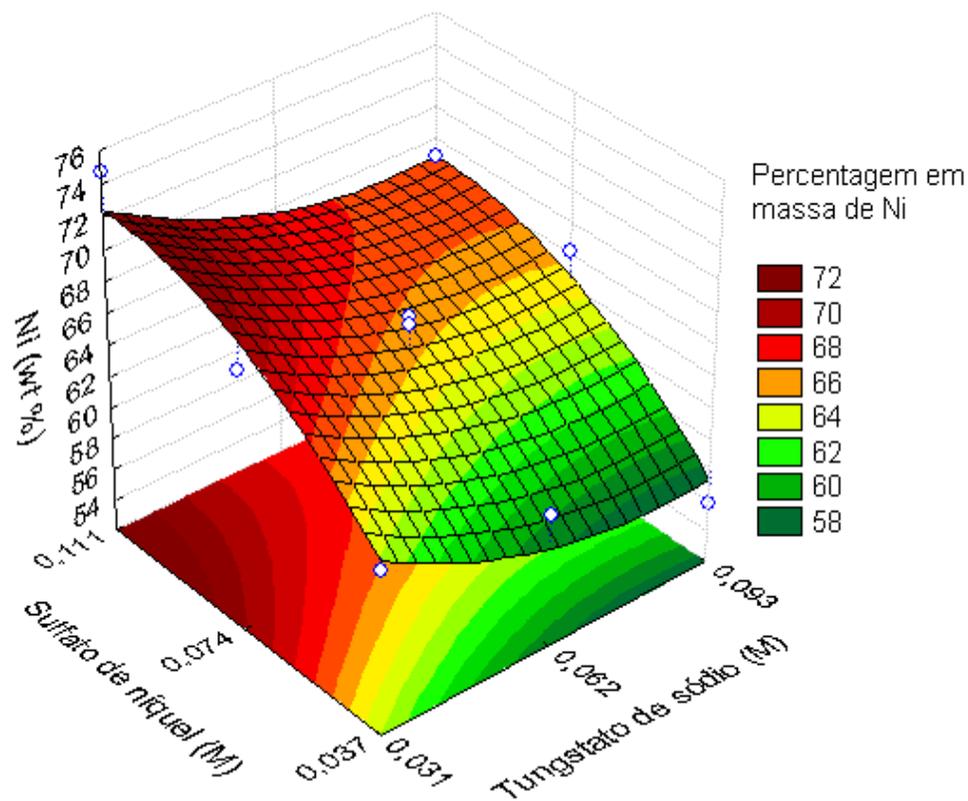


Figura 03 – Superfície de resposta da influência da concentração do tungstato de sódio e sulfato de níquel na percentagem de massa depositada de níquel.

A influência da concentração do tungstato de sódio e sulfato de níquel em relação à eficiência de deposição é observado na Figura 04, onde os resultados apresentados indicam uma maior eficiência nos maiores valores de concentração de sulfato de níquel e nos maiores valores de concentração do tungstato de sódio.

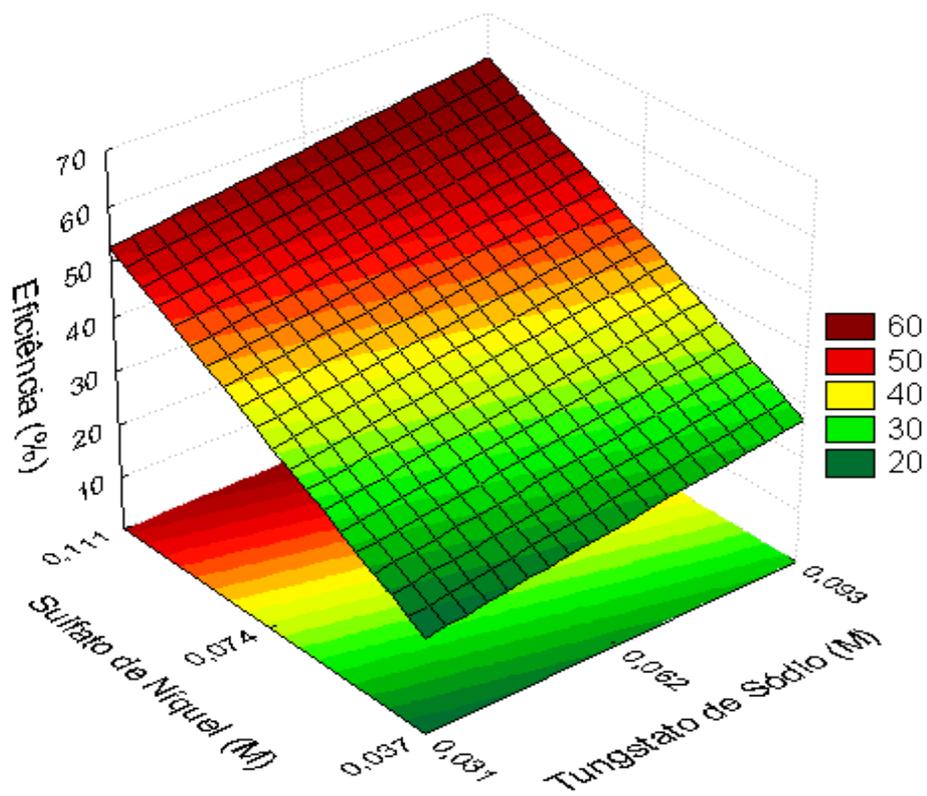


Figura 04 – Superfície Resposta da Eficiência de Deposição da Liga Ni-W

5.2 – Resistência à Corrosão

A Figura 05 mostra a curva de polarização potenciodinâmica linear, onde pode-se observar o potencial de corrosão de -0,436 e também a zona de passivação onde é possível comprovar a formação de um filme de passivação. A resistência à corrosão desses depósitos foram comparadas com a resistência à corrosão do cromo duro. Esta comparação deve-se ao fato, que este metal é o mais utilizado comercialmente como revestimento protetor e decorativo (NETO *et al.* 2006). Todos os dados sobre o cromo duro utilizados neste estudo foram retirados de trabalho feitos no laboratório.

As curvas de polarização para as ligas Ni-W e do cromo duro, estas foram obtidas em solução salina de NaCl 0,5M em meio aquoso, simulando ambientes marinhos. Estes experimentos permitiram a obtenção dos potenciais de corrosão e das resistências de polarização das mesmas.

Com a comparação dos gráficos da Figura 05 foi observado que embora a curva da liga Ni-W tenha um potencial mais negativo que a do cromo duro, existe uma região de passivação que indica uma cinética do processo de corrosão mais lento que a do cromo duro essa é uma excelente característica da liga Ni-W.

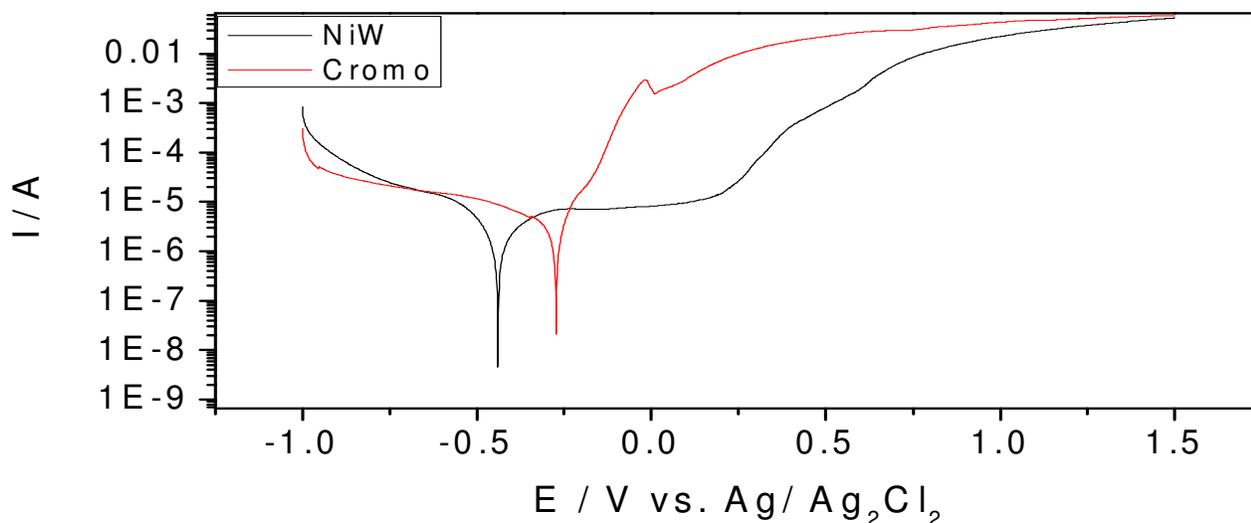


Figura 05 – Curva de polarização linear da liga Ni-W e do cromo duro.

A Figura 06 mostra o diagrama de Nyquist relacionado ao potencial de corrosão da curva de polarização, que representa o processo de transferência de carga da liga Ni-W e do cromo duro. Este resultado mostra que a liga mostrou comportamento corrosivo semelhante ao encontrado para cromo. Confirmando os resultados da polarização potenciodinâmica linear.

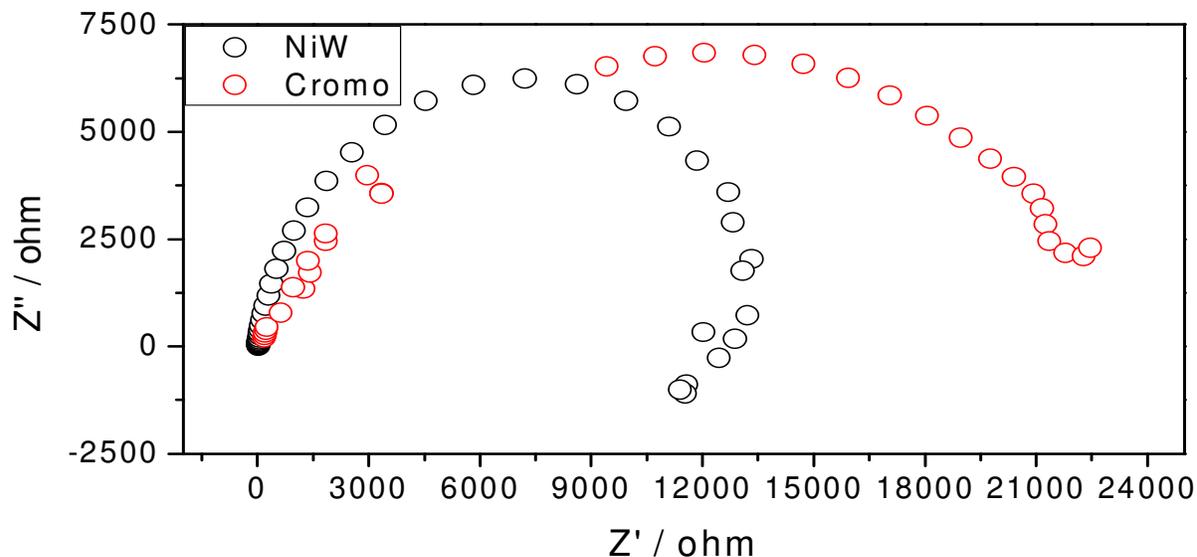


Figura 06 – Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Ni-W e do cromo duro.

5.3 – Modelagem e Simulação

A modelagem foi realizada com o auxílio do software Microsoft Excel, onde através do mecanismo de reação apresentado nas Equações 01, 02, 03 e 04, foi possível aplicar a equação de Butler-Volmer que são mostradas nas Equações 05, 06, 07 e 08, com a intenção de determinar a densidade de corrente para cada reação, com o auxílio da Equação 11 foi possível determinar a massa depositada de cada componente da reação.

Tabela 07 – Tabela dos resultados da densidade corrente de cada componente da reação do experimento com melhor eficiência.

Potencial (Volts)	i_0 do Ni (A/m^2)	i_0 do W (A/m^2)	i_0 do H ₂ (A/m^2)
-1,0	-9,9370	-2,633318479	-16,3152
-1,2	-13,9420	-5,045371432	-23,7999
-1,4	-19,3230	-9,549284188	-34,2960
-1,6	-26,5998	-17,95173221	-49,0875
-1,8	-36,4825	-33,62298223	-69,9991
-2,0	-49,9368	-62,84878121	-99,6195
-2,2	-68,2793	-117,35159	-141,62113
-2,4	-93,30504	-218,99247	-201,21466
-2,6	-127,46351	-408,53954	-285,79584

Na Tabela 07 temos os resultados dos cálculos da corrente de troca, na realização destes cálculos foi proposto diferentes valores para o potencial e através da equação de Butler-Volmer foi possível obter diferentes resultados de corrente de troca, com isso foi possível plotar o gráfico mostrado na Figura 07 que representa a taxa de deposição dos reagentes no substrato e obteve este comportamento devido às concentrações do tungstato sódio e do sulfato de níquel no banho eletroquímico, pois a concentração do níquel no banho é maior que a concentração do tungstato, um resultado semelhante a este foi obtido por AHLQVIST, 2003.

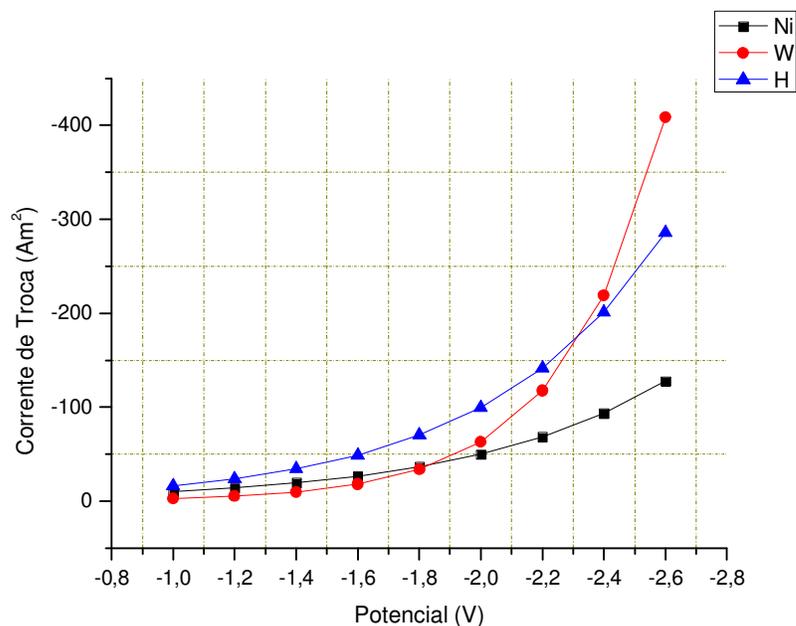


Figura 07 – Gráfico da densidade de corrente de troca em função do potencial.

Tabela 08 – Tabela dos resultados de massa depositada do experimento com melhor eficiência.

Potencial (Volts)	Massa Ni (g)	Massa W (g)	Massa H ₂ (g)
-1,0	0,0087	0,00722	0,00097
-1,2	0,01221	0,01384	0,00142
-1,4	0,01692	0,0262	0,00205
-1,6	0,0233	0,04925	0,00293
-1,8	0,03195	0,09224	0,00418
-2,0	0,04373	0,17242	0,00595
-2,2	0,0598	0,32195	0,00845
-2,4	0,08172	0,6008	0,01201
-2,6	0,11163	1,12081	0,01706

Na Tabela 08 temos os resultados da massa depositada em gramas, foi utilizado as equações de Faraday na obtenção dos resultados, com isso foi possível plotar o gráfico mostrado na Figura 08, que representa a massa depositada no substrato para diferentes valores de potencial, este gráfico mostra um aumento da massa deposita na medida em que o valor do potencial se torna mais negativo.

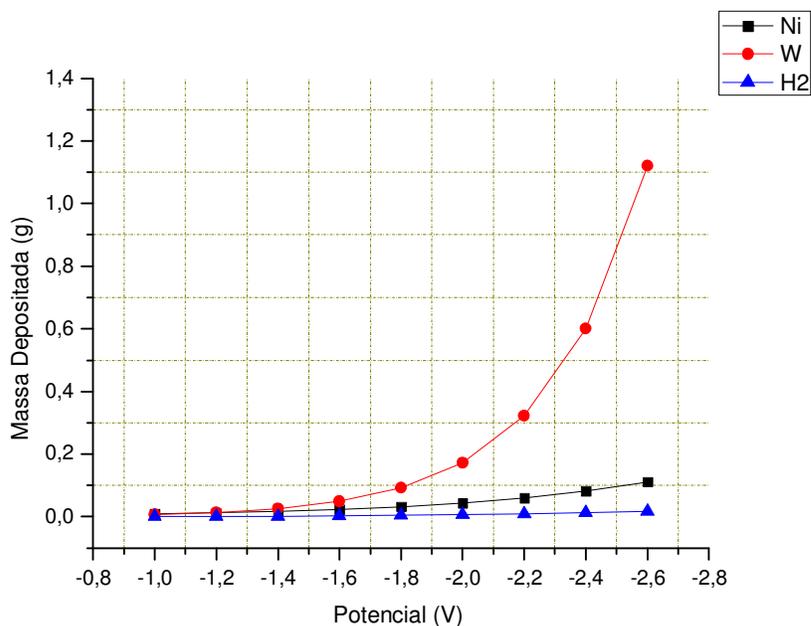


Figura 08 – Gráfico da massa depositada em função do potencial.

5.4 – Validação do Modelo

A validação do modelo foi realizada calculando a massa depositada, utilizando os dados experimentais e o gráfico apresentado na Figura 07, onde foi obtido os potenciais que foram aplicados nas Equações 05, 06, 07 e 08, para encontrar o valor da densidade de corrente e conseqüentemente a massa depositada, este resultado foi comparando com a massa depositada experimentalmente, que é obtido pela diferença de massa inicial e final da eletrodeposição e estão apresentados na Tabela 09, como também o erro relativo calculado para cada experimento .

Tabela 09 – Tabela de resultado de massa depositada e eficiência

Exp.	E(w)	Massa Calculada	Massa Depositada	Efic Calculada	Efic Catódica	Erro p/ Massa (%)	Erro p/ Eficiência (%)
1	- 2,265	0,046	0,042	20,603	20,860	8,426	1,247
2	- 2,166	0,067	0,065	33,350	32,960	3,116	1,170
3	- 2,085	0,082	0,101	42,240	52,180	22,742	23,532
4	- 2,225	0,055	0,045	25,957	21,860	19,314	15,784
5	- 2,110	0,078	0,079	39,506	39,530	0,964	0,060
6	- 2,022	0,093	0,117	48,324	58,530	26,609	21,119
7	- 2,191	0,063	0,051	30,268	24,330	19,292	19,618
8	- 2,065	0,086	0,095	44,127	47,550	10,411	7,758

9	-1,972	0,100	0,122	52,689	61,060	21,286	15,888
10	- 2,110	0,078	0,077	39,506	38,500	1,473	2,548
11	- 2,110	0,078	0,082	39,506	40,860	5,711	3,426

Com os resultados da Tabela 09 foi possível construir o gráfico da Figura 09, que mostra a comparação dos resultados de eficiência calculada experimentalmente e os resultados previstos pelo modelo.

Na Figura 09 observa-se variações no erro de cada experimento, isso pode ocorrer devido a alguns fatores relacionados com a sistemática do experimento, mas também por influência das concentrações do tungstato de sódio e do sulfato de níquel, pois esses componentes foram utilizados nos estudos da otimização banho.

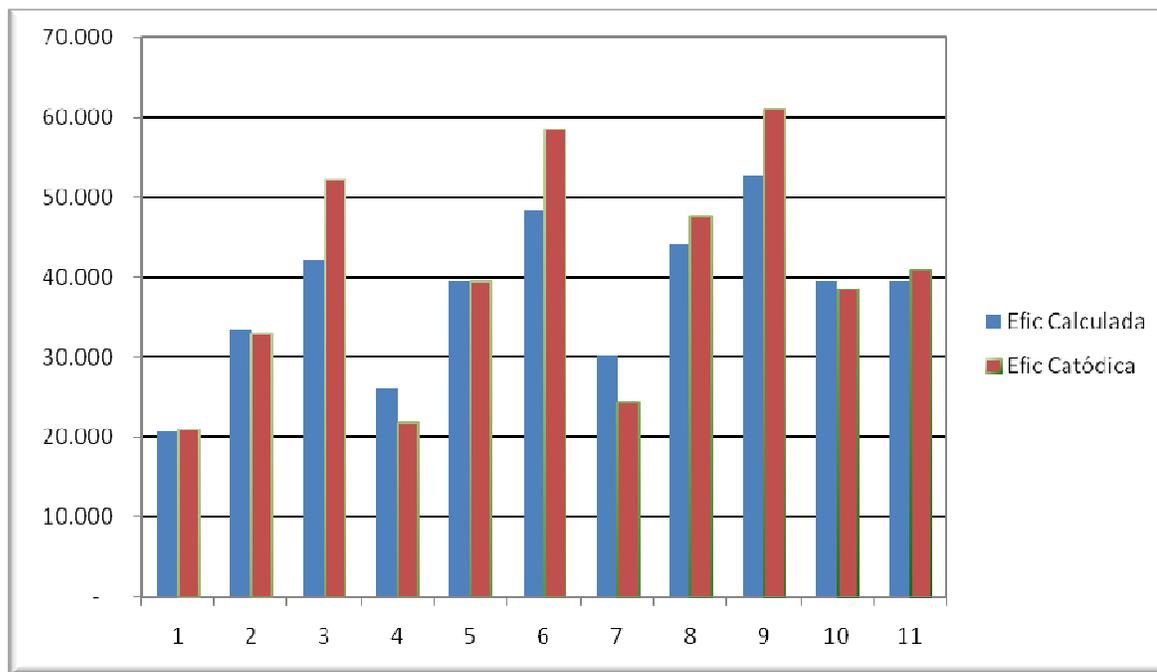


Figura 09 – Gráfico comparativo da eficiência catódica calculada e a eficiência obtida experimentalmente.

A Figura 10 foi obtida através dos resultados da Tabela 09 mostra a comparação dos resultados de massa depositada calculada experimentalmente e os resultados previstos pelo modelo.

Na Figura 10 observa-se variações na altura da coluna de cada experimento isto comprova o erro relativo, isso pode ocorrer devido a alguns fatores relacionados com a sistemática do experimento, mas também por influência das concentrações do tungstato de sódio e do sulfato de níquel, pois esses componentes foram utilizados nos estudos da otimização banho, onde nos experimentos 03, 06 e 09 pode-se observar uma semelhança nas colunas referentes a esses experimentos, isso pode ocorrer devido as concentrações do sulfato de níquel, que é comum para cada um destes experimento.

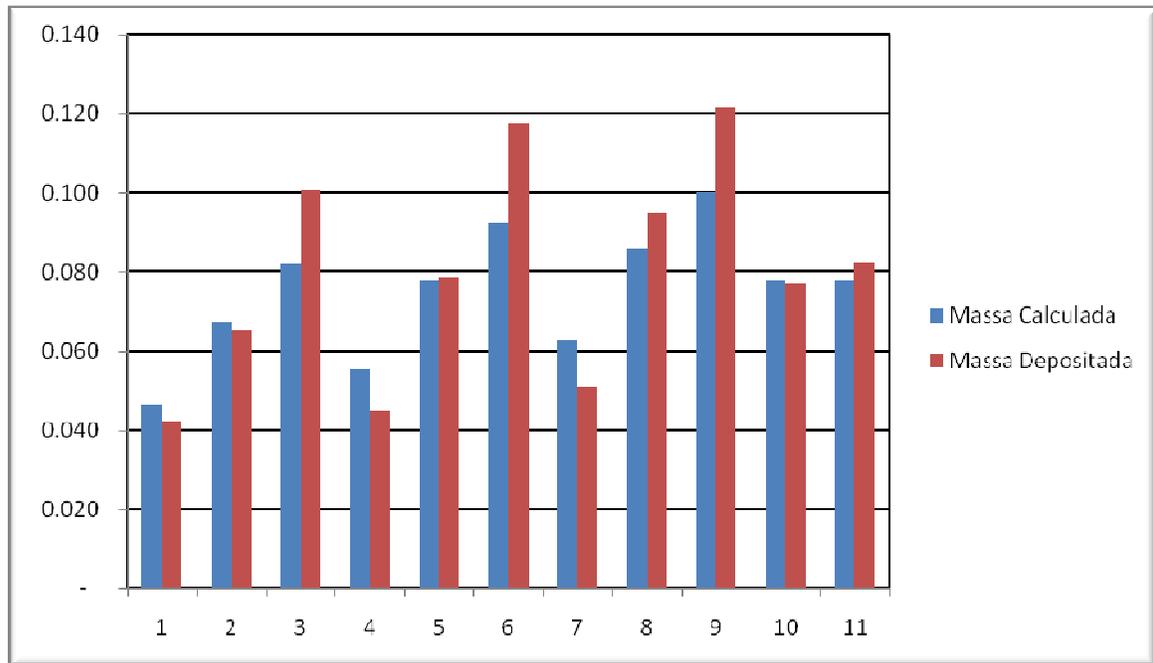


Figura 10 – Gráfico comparativo da massa depositada calculada e a massa depositada obtida experimentalmente por eletrodeposição.

6.0 – CONCLUSÃO

Os melhores valores de concentração obtidos na otimização da eficiência de deposição foram de 0,093M para tungstato de sódio e de 0,111M para o sulfato de níquel, onde o valor máximo alcançado de eficiência foi de 61,06%. Nas análises estatísticas foi possível observar que a variável que mais influenciou na eficiência de deposição foi o sulfato de níquel.

Nos ensaios de corrosão foi possível verificar que o experimento que obteve o melhor resultado de eficiência, também foi o que teve um melhor comportamento em relação a resistência à polarização. Com as curvas de polarização das ligas Ni-W e do cromo duro foi possível observar uma semelhança no comportamento desses metais, com isso é possível afirmar que a liga de tungstênio é uma potencial alternativa para a substituição do cromo duro.

Com a simulação numérica foi possível calcular a densidade de corrente de troca como também a massa depositada de cada componente da reação, para diferentes valores de potencial.

Para validação do modelo foi realizado um estudo comparativo dos resultados experimentais da massa e de eficiência catódica com os resultados previstos pelo modelo, onde na Figura 09 e na Figura 10 é possível observar pequenas variações na comparação desses resultados, isso pode ocorrer devido a alguns fatores relacionados com a sistemática do experimento, mas também por influência das concentrações do tungstato de sódio e do sulfato de níquel, pois esses componentes foram utilizados nos estudos da otimização banho, onde nos experimentos 03, 06 e 09 pode-se observar uma semelhança nas colunas referentes a esses experimentos, isto ocorrer possivelmente devido as influencias da concentração do sulfato de níquel, que é comum para cada um destes experimentos, com isso o erro relativo alcançado foi dentro das expectativas. Portanto com os resultados encontrados é possível verificar que o estudo deste modelo é viável, mas necessita de mais estudos nesta área.

7.0 – PERSPECTIVAS

A eletrodeposição de ligas é um processo que sofre influência de diferentes fatores, em virtude disso a simulação desse processo se torna bastante complexo, daí pode-se apresentar as seguintes sugestões par estudos posteriores.

- Fazer um estudo com uma eletrodeposição fixando os potenciais.
- Utilizar o modelo em diferentes ligas.
- Aplicar diferentes mecanismos de reação para o modelo.
- Estudar a ifluênia do transporte de massa no sistema.

8.0 – BIBLIOGRAFIA

AHLQVIST, “H. Electrodeposition of Cobalt and Nickel With Tungsten and Phosphorus, modeling and diffusion barrier properties”. Tese de Dotorado. *Lausanne, EPFL, 2003.*

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J.; *Adv. Inorg. Environ. Res.* 2002, 6, 191.

BALARAJU, J.N.; JAHAN, S.M.; ANANDAN, C.;RAJAM, K.S. Studies on electroless Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloy coatings using chloride-based bath. *Surfacee and Coatings Technology* 200 (2006), p.4885 – 4890.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.* Campinas: Unicamp, 2001. 401 p.

CAPEL, H.; SHIPWAY, P. H.; HARRIS, S. J. Sliding Wear Behaviour of Electrodeposited Cobalt–Tungsten and Cobalt–Tungsten–iron Alloys. *Wear* , 255(2003), p.1-7.

CHEN, W. Y.; TIEN, S. K.; DUH, J. G. Crystallization Behaviors and Microhardness of Sputtered Ni–P, Ni–P–Cr and Ni–P–W Deposits on Tool Steel. *Surface and Coatings Technology*, 182(2004a), p.85-91.

DELPHINE, S. M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Pulsed Electrodeposition and Caracterization of Tungsten Diselenide thin Films. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, p.78-86.

DOLATI, A. G.; GHORBANI, M.; AFSHAR, A. The Electrodeposition of Quaternary Fe–Cr–Ni–Mo Alloys from the Chloride-Complexing Agents Electrolyte. Part I. Processing *Surface and Coatings Technology*, 166(2003), p.105-110.

DONTEN, M.; STOJEK, Z. Pulse Electroplating of Rich-in-Tungsten thin Layers of Amorphous Co-W Alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(1996), p.665-672.

DOTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition and e Properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W Amorphous. A Comparative Study. *Electrochimica Acta*, 45(2000), p.3389-3396.

EINATI, H.; BOGUSH, V.; SVERDLOV, Y.; ROSENBERG, Y.; SHACHAM-DIAMAND, Y. The Effect of Tungsten and Boron on the Cu Barrier and Oxidation Properties of Thin Electroless Cobalt-Tungsten-Boron Films. *Micoelectronic Engineering*, 82(2005), p.623-628.

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

FEDRIZZE, L.; ROSSI, S.; BELLEI, F.; DEFRORIAN, F. Wear–Corrosion Mechanism of Hard Chromium Coatings. *Wear*, 253(2002), p.1173-1181.

GAO, Y.; ZHENG, Z.J.; ZHU, M.; LUO, C.P. Corrosion Resistance of Electrolessly Deposited Ni-P and Ni-W-P Alloys with Various Structures. *Materials Science and Engineering, A*, 381(2004), p.98-103.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro, LTC, 1996. 3^o edição. 1p.

GIROTTO, E.M.; PAOLI, M.A. Transporte de Massa em Polímeros Intrinsecamente Condutores: Importância, Técnicas e Modelos Teóricos. *Química Nova*, Vol. 22, 3(1999).

GRAEF, G.; ANDERSON, K.; GROZA, J.; PALAZOGLU, A. Phase Evolution in Electrodeposited Ni-W-B Alloy. *Materials Science & Engineering B*, 41(1996), p.253-257.

HABAZAKI, H.; HAYASHI, Y.; KONNO, H. Characterization of Electrodeposited WO₃

Films and its Application to Electrochemical Wastewater Treatment. *Electrochimica Acta*, 47(2002), p.4181-4188.

HAMID, Z. A.; Electrodeposition of Cobalt–Tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surfactants. *Materials Letters*, 57(2003), p.2558-2564.

JUSKENAS, R.; VALSIUNAS, I.; PAKISTAS, V.; SELKIS, A.; JASULAITIENE, V.; KARPAVICIENE, V; KAPOCIUS, V. XRD, XPS and AFM studies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni–W alloy. *Applied Surface Science*, 2006.

KANG, J. C.; LALVANI, S. B. Electrodeposition and Characterization of Amorphous Fe-Cr-P-C Alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22(1992), p.787-794.

METZLER, O. Y.; ZHU, L.; GILEADI, E. The Anomalous Codeposition of Tungsten in the Presence of Nickel. *Electrochimica Acta*, 48(2003), p.2551-2562.

NETO, P. L. “Síntese Eletroquímica, Caracterização e Teste de Corrosão das Ligas Metálicas Amorfas de Ni-P e Ni-Fe-P”. Dissertação de Mestrado. *IFQSC/USP, São Carlos, SP, Brasil*, 1991.

NETO, P. L.; SILVA, G. P.; CORREIA, A. N. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni–W–P amorphous electrocoatings. *Electrochimica Acta*, 51(2006), p.4928-4933.

PARENTE, M. M. V.; MATTOS, O. R.; DÍAZ, S. L.; NETO, P. L.; MIRANDA, F. J. Eletrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by eletrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry* 31(2001), p.677-683.

PODLAHA, E. J.; BONHÔTE, Ch.; LANDOLT, D. A mathematical model and experimental study of the electrodeposition of Ni-Cu alloys from complexing electrolytes. *Electrochimica Acta*, Volume 39, Issue 18, 1994, Pages 2649-2657

PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D. Induced Codeposition: I. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys *Journal of the Electrochemical Society* 143(1996), p. 885-892.

RABELO, F. J. B.; "Obtenção, Caracterização e Estudos de Corrosão em Ligas Metálicas Amorfas de Co-P e Co-Ni-P". Dissertação de mestrado. *IFQSC/USP, São Carlos, SP, Brasil*, 1991.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. Editora. Casa do Pão, 2005.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização do Banho Eletrolítico da Liga Fe-W-B Resistente a Corrosão. *Química Nova*, Vol. 30, 2(2007), p.360-365.

SOUZA, C.M.A.; PINTO, F.A.C.; MANTOVANI, E.C.; QUEIROZ, D.M. Simulação e análise do processo de trilha mecânica do milho-pipoca. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v.2, n.2, p.212-8, 1998.

SPEEDING, C.R.W. General aspects of modelling and its application in livestock production In: KORVER S.; VAN ARENDONK J.A.M. (ed). Modelling of livestock production systems. Brussels (Belgium): Kluwer Academic, 1988. p.3-9.

SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, S. G. S.; SESHADRI, S.K. Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. *Materials Letters*, 2006.

TICIANELLI, E. A.; GONZALES E. R. Eletroquímica Princípios e Aplicações. 1 ed. São Paulo, 1998.

TOMACHUK, C.R.; BALLESTER, M.; FREIRE, C.M.A.; FRATESI, R.; BELLUCCI, F. Características morfológicas, estruturais e de resistência à corrosão da liga ZnCo obtida por corrente pulsada. *Revista Matéria*, Vol. 07, 1(2002).

VAN DEN BOSSCHE, B.; FLORIDOR, G.; DECONINCK, J.; VAN DEN WINKEL, P.; HUBIN, A. Steady-state and pulsed current multi-ion simulations for a thallium electrodeposition process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 531 (2002), p.61-70.

WANG, F.; WATANABLE, T. Preparation and Characterization of the Electrodeposited Fe–Cr Alloy Film. *Materials Science & Engineering A*, 349(2003), p.183-190.

WOLYNEC, S. Corrosão de Metais: Definição e Principais Tipos. Em: SIMPÓSIO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO: Durabilidade dos Materiais e Componentes de Construção Civil, 2., São Paulo: Ep/USP. p.15-31.

WU, F. B.; TIEN, S. K.; CHEN, W. Y.; DUH, J. G. Microstructure Evaluation and Strengthening Mechanism of Ni-P-W Alloy Coatings. *Surface and Coating Technology*, 177-178(2004), p.312-316.

YOUNES-MERTZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E. The Anomalous Codeposition of Tungsten in the Presence of Nickel. *Electrochimica Acta*, 48 (2003), p.2551-2562.

PAUWELS, L.; HUBIN, A.; VAN DEN BOSSCHE, B.; BORTELS, L.; DECONINCK, J. Numerical simulations as a guide for the interpretation of the low frequency behaviour of a silver electrodeposition system. *Electrochimica Acta*, 51 (2006) p.1505–1513

ANEXOS

CÁLCULO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA												
	i (A/m ²)	k	c (mM)	α	F (c)	R (J/molK)	T (K)	E	n	$anFE/RT$	$K.c.exp.L$	θ
NiCit	-9,936843	0,02	111	0,02	96500	8,314	298	-1	2	1,557977		0,057515
WO4	-2,633318	0,000012	93	0,04	96500	8,314	298	-1	2	3,115954	2,794015	0,057515
W-Cit-Me ads	-2,633318	0,09		0,04	96500	8,314	298	-1	4	6,231908	45,78525	0,057515
H2	-16,31527	3		0,045	96500	8,314	298	-1	1	1,752724		0,057515
	i	k	c (M)	α	F (c)	R (J/molK)	T (K)	E	n	$anFE/RT$	$K.c.exp.L$	θ
NiCit	-13,94164	0,02	111	0,02	96500	8,314	298	-1,2	2	1,869572		0,031686
WO4	-5,045371	0,000012	93	0,04	96500	8,314	298	-1,2	2	3,739145	5,210472	0,031686
W-Cit-Me ads	-5,045371	0,09		0,04	96500	8,314	298	-1,2	4	7,478289	159,229	0,031686
H2	-23,79991	3		0,045	96500	8,314	298	-1,2	1	2,103269		0,031686
	i	k	c (M)	α	F (c)	R (J/molK)	T (K)	E	n	$anFE/RT$	$K.c.exp.L$	θ
NiCit	-19,32269	0,02	111	0,02	96500	8,314	298	-1,4	2	2,181168		0,017245
WO4	-9,549284	0,000012	93	0,04	96500	8,314	298	-1,4	2	4,362335	9,716847	0,017245
W-Cit-Me ads	-9,549284	0,09		0,04	96500	8,314	298	-1,4	4	8,724671	553,7566	0,017245
H2	-34,29608	3		0,045	96500	8,314	298	-1,4	1	2,453814		0,017245
	i	k	c (M)	α	F (c)	R (J/molK)	T (K)	E	n	$anFE/RT$	$K.c.exp.L$	θ
NiCit	-26,59983	0,02	111	0,02	96500	8,314	298	-1,6	2	2,492763		0,009322
WO4	-17,95173	0,000012	93	0,04	96500	8,314	298	-1,6	2	4,985526	18,12065	0,009322
W-Cit-Me ads	-17,95173	0,09		0,04	96500	8,314	298	-1,6	4	9,971052	1925,819	0,009322
H2	-49,08755	3		0,045	96500	8,314	298	-1,6	1	2,804358		0,009322
	i	k	c (M)	α	F (c)	R (J/molK)	T (K)	E	n	$anFE/RT$	$K.c.exp.L$	θ
NiCit	-36,4825	0,02	111	0,02	96500	8,314	298	-1,8	2	2,804358		0,00502
WO4	-33,62298	0,000012	93	0,04	96500	8,314	298	-1,8	2	5,608717	33,79263	0,00502
W-Cit-Me ads	-33,62298	0,09		0,04	96500	8,314	298	-1,8	4	11,21743	6697,491	0,00502
H2	-69,99912	3		0,045	96500	8,314	298	-1,8	1	3,154903		0,00502
	i	k	c (M)	α	F (c)	R (J/molK)	T (K)	E	n	$anFE/RT$	$K.c.exp.L$	θ
NiCit	-49,93685	0,02	111	0,02	96500	8,314	298	-2	2	3,115954		0,002698
WO4	-62,84878	0,000012	93	0,04	96500	8,314	298	-2	2	6,231908	63,01882	0,002698
W-Cit-Me ads	-62,84878	0,09		0,04	96500	8,314	298	-2	4	12,46382	23292,11	0,002698
H2	-99,61955	3		0,045	96500	8,314	298	-2	1	3,505448		0,002698
	i	k	c (M)	α	F (c)	R (J/molK)	T (K)	E	n	$anFE/RT$	$K.c.exp.L$	θ
NiCit	-68,2793	0,02	111	0,02	96500	8,314	298	-2,2	2	3,427549		0,001449
WO4	-117,3516	0,000012	93	0,04	96500	8,314	298	-2,2	2	6,855098	117,5218	0,001449
W-Cit-Me ads	-117,3516	0,09		0,04	96500	8,314	298	-2,2	4	13,7102	81003,8	0,001449
H2	-141,6211	3		0,045	96500	8,314	298	-2,2	1	3,855993		0,001449
	i	k	c (M)	α	F (c)	R (J/molK)	T (K)	E	n	$anFE/RT$	$K.c.exp.L$	θ
NiCit	-93,30504	0,02	111	0,02	96500	8,314	298	-2,4	2	3,739145		0,000777
WO4	-218,9925	0,000012	93	0,04	96500	8,314	298	-2,4	2	7,478289	219,1628	0,000777
W-Cit-Me ads	-218,9925	0,09		0,04	96500	8,314	298	-2,4	4	14,95658	281709,8	0,000777
H2	-201,2147	3		0,045	96500	8,314	298	-2,4	1	4,206538		0,000777
	i	k	c (M)	α	F (c)	R (J/molK)	T (K)	E	n	$anFE/RT$	$K.c.exp.L$	θ
NiCit	-127,4635	0,02	111	0,02	96500	8,314	298	-2,6	2	4,05074		0,000417
WO4	-408,5395	0,000012	93	0,04	96500	8,314	298	-2,6	2	8,10148	408,71	0,000417
W-Cit-Me ads	-408,5395	0,09		0,04	96500	8,314	298	-2,6	4	16,20296	979712,4	0,000417
H2	-285,7958	3		0,045	96500	8,314	298	-2,6	1	4,557082		0,000417

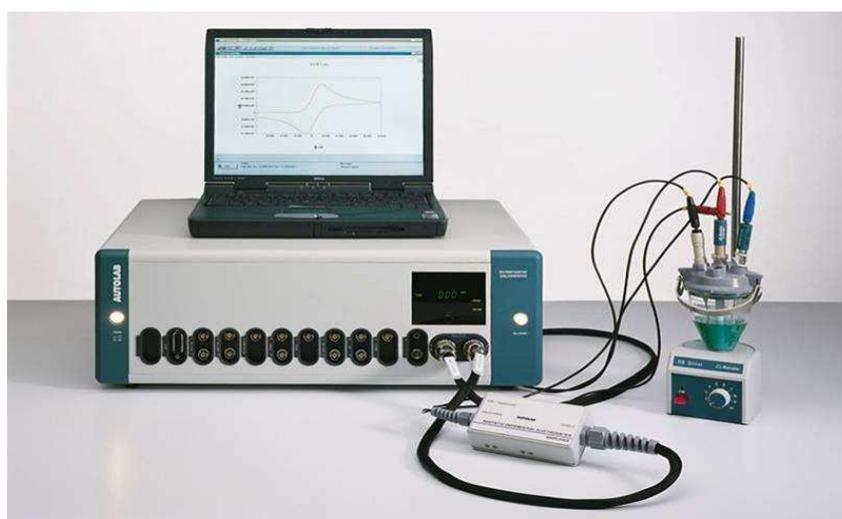
ANEXO B

CÁLCULO DA MASSA DEPOSITADA									
	<i>Massa (kg/m²)</i>	<i>Eq (kg)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Mol (kg/mol)</i>	<i>n</i>	<i>i (A/m²)</i>	<i>F (c)</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Massa (g)</i>
NiCit	0,010878217	0,029345	3600	0,05869	2	-9,93684	96500	8,7026E-06	0,008702573
WO4	0,009030509	0,091925	3600	0,18385	2	-2,63332	96500	7,2244E-06	0,007224407
W-Cit-Me ads	0,004515254	0,0459625	3600	0,18385	4	-2,63332	96500	3,6122E-06	0,003612203
H2	0,001217305	0,002	3600	0,002	1	-16,3153	96500	9,7384E-07	0,000973844
	0,025641285							2,0513E-05	0,020513028
	<i>Massa (kg/m²)</i>	<i>Eq (kg)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Mol (kg/mol)</i>	<i>n</i>	<i>i (A/m²)</i>	<i>F</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Massa (g)</i>
NiCit	0,015262417	0,029345	3600	0,05869	2	-13,9416	96500	1,221E-05	0,012209933
WO4	0,017302226	0,091925	3600	0,18385	2	-5,04537	96500	1,3842E-05	0,01384178
W-Cit-Me ads	0,008651113	0,0459625	3600	0,18385	4	-5,04537	96500	6,9209E-06	0,00692089
H2	0,001775745	0,002	3600	0,002	1	-23,7999	96500	1,4206E-06	0,001420596
	0,0429915							3,4393E-05	0,0343932
	<i>Massa (kg/m²)</i>	<i>Eq (kg)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Mol (kg/mol)</i>	<i>n</i>	<i>i (A/m²)</i>	<i>F</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Massa (g)</i>
NiCit	0,021153237	0,029345	3600	0,05869	2	-19,3227	96500	1,6923E-05	0,016922589
WO4	0,032747613	0,091925	3600	0,18385	2	-9,54928	96500	2,6198E-05	0,02619809
W-Cit-Me ads	0,016373806	0,0459625	3600	0,18385	4	-9,54928	96500	1,3099E-05	0,013099045
H2	0,002558878	0,002	3600	0,002	1	-34,2961	96500	2,0471E-06	0,002047103
	0,072833534							5,8267E-05	0,058266827
	<i>Massa (kg/m²)</i>	<i>Eq (kg)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Mol (kg/mol)</i>	<i>n</i>	<i>i (A/m²)</i>	<i>F</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Massa (g)</i>
NiCit	0,029119788	0,029345	3600	0,05869	2	-26,5998	96500	2,3296E-05	0,023295831
WO4	0,06156235	0,091925	3600	0,18385	2	-17,9517	96500	4,925E-05	0,04924988
W-Cit-Me ads	0,030781175	0,0459625	3600	0,18385	4	-17,9517	96500	2,4625E-05	0,02462494
H2	0,003662491	0,002	3600	0,002	1	-49,0875	96500	2,93E-06	0,002929993
	0,125125804							0,0001001	0,100100643
	<i>Massa (kg/m²)</i>	<i>Eq (kg)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Mol (kg/mol)</i>	<i>n</i>	<i>i (A/m²)</i>	<i>F</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Massa (g)</i>
NiCit	0,0399387	0,029345	3600	0,05869	2	-36,4825	96500	3,1951E-05	0,03195096
WO4	0,115304181	0,091925	3600	0,18385	2	-33,623	96500	9,2243E-05	0,092243345
W-Cit-Me ads	0,057652091	0,0459625	3600	0,18385	4	-33,623	96500	4,6122E-05	0,046121673
H2	0,005222732	0,002	3600	0,002	1	-69,9991	96500	4,1782E-06	0,004178186
	0,218117705							0,00017449	0,174494164
	<i>Massa (kg/m²)</i>	<i>Eq (kg)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Mol (kg/mol)</i>	<i>n</i>	<i>i (A/m²)</i>	<i>F</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Massa (g)</i>
NiCit	0,05466765	0,029345	3600	0,05869	2	-49,9368	96500	4,3734E-05	0,04373412
WO4	0,215528986	0,091925	3600	0,18385	2	-62,8488	96500	0,00017242	0,172423189
W-Cit-Me ads	0,107764493	0,0459625	3600	0,18385	4	-62,8488	96500	8,6212E-05	0,086211594
H2	0,007432754	0,002	3600	0,002	1	-99,6196	96500	5,9462E-06	0,005946203
	0,385393883							0,00030832	0,308315106
	<i>Massa (kg/m²)</i>	<i>Eq (kg)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Mol (kg/mol)</i>	<i>n</i>	<i>i (A/m²)</i>	<i>F</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Massa (g)</i>
NiCit	0,074747792	0,029345	3600	0,05869	2	-68,2793	96500	5,9798E-05	0,059798233
WO4	0,402436911	0,091925	3600	0,18385	2	-117,352	96500	0,00032195	0,321949529
W-Cit-Me ads	0,201218456	0,0459625	3600	0,18385	4	-117,352	96500	0,00016097	0,160974764
H2	0,010566551	0,002	3600	0,002	1	-141,621	96500	8,4532E-06	0,008453241
	0,688969709							0,00055118	0,551175767
	<i>Massa (kg/m²)</i>	<i>Eq (kg)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Mol (kg/mol)</i>	<i>n</i>	<i>i (A/m²)</i>	<i>F</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Massa (g)</i>
NiCit	0,102144364	0,029345	3600	0,05869	2	-93,305	96500	8,1715E-05	0,081715492
WO4	0,750996662	0,091925	3600	0,18385	2	-218,992	96500	0,0006008	0,60079733
W-Cit-Me ads	0,375498331	0,0459625	3600	0,18385	4	-218,992	96500	0,0003004	0,300398665
H2	0,015012907	0,002	3600	0,002	1	-201,215	96500	1,201E-05	0,012010326
	1,243652266							0,00099492	0,994921812
	<i>Massa (kg/m²)</i>	<i>Eq (kg)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Mol (kg/mol)</i>	<i>n</i>	<i>i (A/m²)</i>	<i>F</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Massa (g)</i>
NiCit	0,139538859	0,029345	3600	0,05869	2	-127,464	96500	0,00011163	0,111631087
WO4	1,401015432	0,091925	3600	0,18385	2	-408,54	96500	0,00112081	1,120812346
W-Cit-Me ads	0,700507716	0,0459625	3600	0,18385	4	-408,54	96500	0,00056041	0,560406173
H2	0,021323627	0,002	3600	0,002	1	-285,796	96500	1,7059E-05	0,017058902
	2,262385635							0,00180991	1,809908508

Anexo C

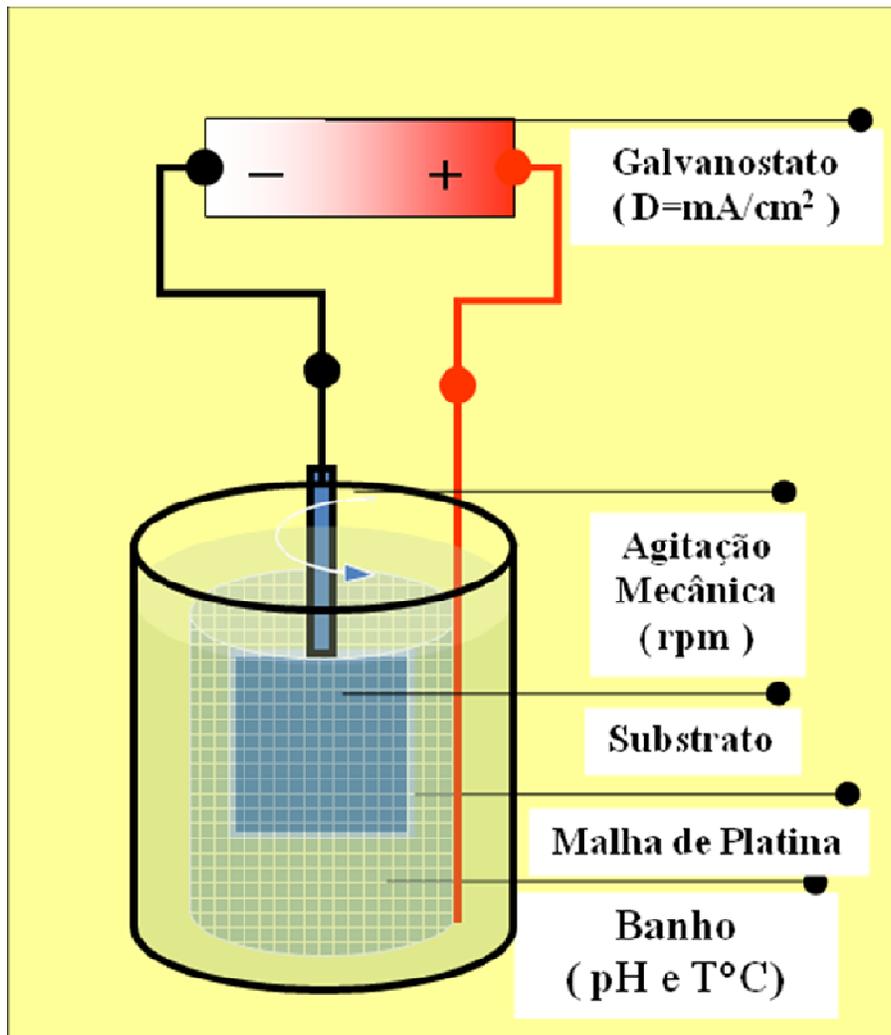


Equipamentos usados na eletrodeposição



Equipamentos usados no estudo da corrosão

Anexos D



Representação esquemática da célula eletrolítica