

 10.46943/VII.CONAPESC.2022.01.013

UMA REVISÃO SOBRE A INFLUÊNCIA E A RELAÇÃO ENTRE pH, COMPOSIÇÃO ELETROLÍTICA E PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS DE Ni-W

CÍCERO ROMERIO PEREIRA DA SILVA

Mestrando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, cicerorome234@gmail.com;

ÉVANY SILVA DOS SANTOS

Mestranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, evanysilva889@gmail.com;

EVELYN LOUISE SANTOS SOUZA

Mestranda do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, evelynssouza@outlook.com;

RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA

Doutor pelo Curso de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, renatoacs@ufcg.edu.br.

RESUMO

A eletrodeposição é um processo que tem sido bastante estudado e aplicado na produção de revestimentos de ligas metálicas. Este processo, por ser de simples realização e baixo custo tem ganhado notoriedade mostrando-se bastante viável, principalmente, em indústrias. Nos últimos anos os revestimentos de Ni-W têm sido alvo de várias pesquisas por apresentarem propriedades bastantes diferenciadas, como alta resistência à corrosão e ao desgaste, elevada resistência ao calor, preservação do meio ambiente etc. Existem diversos fatores que influenciam na composição dos revestimentos, tais como pH, composição do banho eletrolítico e os parâmetros de

eletrodeposição. Com base nisso, realizou-se um levantamento bibliográfico acerca de estudos das ligas de Ni-W nos últimos sete anos, a fim de observar e entender a influência e a relação entre o pH, composição química da solução eletrolítica e parâmetros de eletrodeposição, nas propriedades do revestimento. Com base nos levantamentos, observa-se que as condições de eletrodeposição (pH, densidade de corrente, composição química da solução eletrolítica) possuem influência direta na composição química e nas propriedades físico-químicas dos revestimentos de Ni-W, entretanto, neste trabalho é mostrado que a influência de um parâmetro não é totalmente independente de todos os demais. Existe uma espécie de correlação entre ambos os parâmetros. Uma reflexão a respeito dessa relação leva ao entendimento de que condições distintas de pH, densidade de corrente, ou composição eletrolítica, certamente apresentará resultados distintos nas propriedades da liga.

Palavras-chave: Composição química, eletrodeposição, resistência à corrosão, revestimentos de Ni-W, solução eletrolítica.

INTRODUÇÃO

A corrosão é definida como o processo de deterioração de materiais, causada, em meio aquoso, por processos eletroquímicos. A corrosão em metais tem causado os mais variados problemas, principalmente, nas atividades industriais, enquadrados em dois tipos: problemas econômicos e, em casos mais extremos, podendo provocar acidentes. Devido a isso, novas medidas para combater a corrosão tem sido tomada (SANTANA; PRASAD; DE SANTANA, 2003; HARB *et al.*, 2020).

A eletrodeposição de ligas metálicas tem sido utilizada como uma forma de minimizar o processo corrosivo de metais. No entanto, a eletrodeposição não somente proporciona benefícios contra processos corrosivos, mas, pode também, ser aplicada com diversas finalidades, por exemplo, resistência ao desgaste e ao calor, melhoramento de propriedades mecânicas, propriedades catalíticas, condutividade elétrica ou simplesmente por questões de estética (MA *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2017). Além disso, a técnica de eletrodeposição possibilita o controle dos parâmetros de deposição, permitindo ao pesquisador utilizar e analisar diferentes condições na produção de revestimentos, visando a obtenção das propriedades desejadas (POPCZYK, 2008; WANG *et al.*, 2015). Cada liga metálica apresenta características próprias da sua composição, e, portanto, é evidente que a seleção dos componentes metálicos ocorrerá de acordo com a finalidade desejada (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A eletrodeposição de ligas metálicas de níquel-tungstênio (Ni-W), devido às suas características peculiares como resistência à corrosão, ao desgaste, a altas temperaturas e preservação do meio ambiente, tem ganhado notoriedade, surgindo como uma alternativa bastante adequada para os recobrimentos a partir de cromo, produzidos a partir de íons cromo hexavalentes, cromo (VI), que apresentam altos níveis de toxicidade. (ALLAHYARZADEH *et al.*, 2016; ZEMANOVÁ *et al.*, 2016).

Os revestimentos de Ni-W obtidos por eletrodeposição geralmente apresentam baixo teor de W, por volta de 5 a 15% da composição da liga. No entanto, teores de W mais elevados podem ser obtidos a partir da seleção dos componentes do banho eletrolítico e das condições de deposição, influenciando diretamente nas características da liga. (ZHU *et al.*, 2002; GAO *et al.*, 2022).

Dessa maneira, é evidente a existência de fatores que influenciam na composição e nas propriedades das ligas metálicas. Segundo Vaz (2007) os principais influenciadores são: pH, densidade de corrente, composição química da solução eletrolítica, presença de aditivos e temperatura.

As propriedades da liga são diretamente influenciadas pelo potencial hidrogeniônico (pH) da solução eletrolítica, uma vez que este tem um papel fundamental na formação do complexo: é responsável pela estabilidade do composto de coordenação formado, podendo influenciar positivamente: formando complexos estáveis, facilitando, assim, a deposição do metal, ou negativamente: formando complexos instáveis. Além disso, o pH possui influência cinética, contribuindo para diminuição da energia de ativação e, conseqüente aumento da velocidade de reação e taxa de deposição (ALMEIDA *et al.*, 2021).

A densidade de corrente é uma variável bastante influente na eletrodeposição. De acordo com a literatura, a formação de núcleos está relacionada a densidade de corrente, uma vez que ela influencia no número de descarga de íons por unidade de área. Um aumento na densidade de corrente, por exemplo, contribui para a formação de novos núcleos, devido ao aumento da intensidade do campo elétrico através do revestimento formado sobre o catodo, atraindo os íons metálicos para a superfície (CECCONELLO, 2006).

A monitoração da densidade de corrente é de suma importância, uma vez que ela pode influenciar a composição química da liga, a cinética do eletrodo, morfologia e a textura do revestimento (IWASAKI; HIGASHI; NIEH, 2002; KARIMZADEH; ALIOFKHAZRAEI; WALSH, 2019).

A composição química da solução eletrolítica é um fator que possui influência sobre várias propriedades, tais como a eficiência de corrente, composição química e a cinética do processo (BRENNER, 2013) – é importante, aqui, enfatizar que cada espécie (reagente) possui uma natureza química peculiar e, adicionalmente, caminhos reacionais peculiares, podendo influenciar no processo de eletrodeposição. Allahyarzadeh *et al.*, (2016), por exemplo, comentam que aditivos podem ser adicionados ao banho eletrolítico com finalidade de obter melhorias nas propriedades da liga.

Com base nisso, este trabalho objetiva examinar a influência e a relação entre pH, composição eletrolítica e parâmetros de eletrodeposição nas propriedades de revestimentos de Ni-W.

METODOLOGIA

O presente trabalho trata-se de uma revisão sistemática da literatura a respeito da influência e da relação entre pH, composição eletrolítica e parâmetros de eletrodeposição nas propriedades de revestimentos de Ni-W.

De acordo com De-La-Torre-Ugarte-Guanilo, Takahashi e Bertolozzi (2011), revisão sistemática (RE) trata-se de uma metodologia que visa a identificação de estudos sobre um determinado tema, propondo a utilização de um conjunto de técnicas de forma sistematizada. O método proposto pela RE, baseado em evidências científicas, consiste basicamente em três etapas:

- Busca e seleção das evidências científicas;
- Avaliação da validade e aplicabilidade das evidências científicas;
- Síntese e interpretação dos dados oriundos das evidências científicas.

A busca e seleção das evidências científicas (EC) implica na busca do material para a análise e avaliação. Neste primeiro processo usa-se palavras-chave como buscadores de materiais nas plataformas escolhidas. É importante, também, nesse processo, a indicação de busca restrita entre anos – se for conveniente.

No processo de avaliação da validade e aplicabilidade, é realizado uma leitura um tanto quanto minuciosa das EC em questão, a fim de identificar àqueles materiais que atendam ao objetivo do trabalho.

Após a escolha do material, realiza-se a síntese e interpretação dos dados, ou seja, das EC, com o intuito de gerar uma discussão a respeito de possíveis relações (concordâncias ou discordâncias) a respeito do tema estudado.

Procedimento da busca

O processo de busca do material (EC) foi realizado em três plataformas: Google Acadêmico, *ScienceDirect* e PubMed. Foram realizadas buscas nos idiomas português e inglês utilizando as seguintes palavras-chave: Ni-W, eletrodeposição de Ni-W (em inglês, *Ni-W electrodeposition*) e ligas de Ni-W (em inglês, *Ni-W alloys*). A pesquisa nas plataformas foi restrita aos anos de 2016 até 2022. A tabela 1 apresenta os dados referentes a coleta em cada plataforma.

Tabela 1 – Dados dos resultados da pesquisa em cada plataforma, de acordo com as palavras-chave utilizadas

Palavras-chave	Número de resultados		
	Google Acadêmico	ScienceDirect	PubMed
Ni-W	26.800	162	473
eletrodeposição de Ni-W	49	0	68
Ni-W electrodeposition	3.090	20	0
ligas de Ni-W	332	111	0

Palavras-chave	Número de resultados		
	Google Acadêmico	ScienceDirect	PubMed
Ni-W alloys	10.500	45.611	12

Fonte: Dados da pesquisa (2022).

Inicialmente, a seleção dos artigos se deu principalmente pela leitura de títulos e resumos, buscando aqueles que atendessem ao objetivo deste trabalho. Do total de artigos, foram selecionados 30 para a realização de uma leitura mais minuciosa, com finalidade de analisar a validade e aplicabilidade. Após a análise, foram descartados 21 por não atenderem satisfatoriamente ao objetivo proposto neste trabalho, restando apenas uma quantidade de 9 artigos para realização da síntese e interpretação dos dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O quadro 1, a seguir, apresenta as informações (título, autores, parâmetros de deposição e composição do banho eletrolítico) dos artigos selecionados.

Quadro 1 – Título, autoria e condições de eletrodeposição (parâmetros e componentes do banho) utilizadas, em cada artigo selecionado

Título	Autor(es)	Parâmetros	Componentes do banho
A comparative study on the electrocatalytic activity of electrodeposited Ni-W and Ni-P alloy coatings	“Elias & Hegde”	“ pH: 8,0 - 8,5 j: 1,0 a 4,0 A dm ⁻² T: 303 K”	Sulfato de níquel hexahidratado, Tungstato de sódio dihidratado, Citrato trissódico dihidratado, Ácido bórico, Cloreto de amônio e Glicerol
Anti-corrosion and microstructural properties of Ni-W alloy coatings: effect of 3,4-Dihydroxybenzaldehyde	Kumar <i>et al</i>	“ pH: 8 j: 5 A dm ⁻² T: 333 ± 3K”	Sulfato de níquel, cloreto de amônio, tungstato de sódio, citrato trissódico, cloreto de sódio e 3,4-Dihidroxibenzaldeído
Development of Ni-W alloy coatings and their electrocatalytic activity for water splitting reaction	“Neethu & Hegde”	“ pH: 8,5 j: 1.0 Adm ⁻² - 4.0 Adm ⁻² T: 303 K”	Sulfato de níquel hexahidratado, tungstato de sódio dihidratado, tartarato de sódio e potássio, tetra-hidratado, cloreto de amônio e glicina
Electrodeposited Ni-W coatings as the effective reaction barrier at Ga-21.5In-10Sn/Cu interfaces	Gao <i>et al</i>	“ pH: 7 - 8 j: 0,9, 1,2, 1,5, 1,8 A dm ⁻² T: 60 °C”	Sulfato de níquel hexahidratado, Tungstato de sódio dihidratado, Citrato de sódio, Sacarina sódica, Cloreto de Níquel, dodecil sulfato de sódio

Título	Autor(es)	Parâmetros	Componentes do banho
Efeito da densidade de corrente na eletrodeposição de Ni-W utilizando citrato de sódio	Souto <i>et al</i>	“pH: 5 j: 19,55; 40,00; 70,00; 100,00 e 120,45 mA/cm ² T: 40 °C”	“Citrato de sódio, tungstato de sódio, sacarina sódica, dodecil-sulfato de sódio sulfato de níquel,”
Estudo do efeito do pH do banho eletrolítico nas propriedades da liga Ni-W obtida por eletrodeposição	Oliveira <i>et al</i>	“pH: 3, 5 e 7 j: 50 mA/cm ² T: 70 °C AC: 30 rpm”	“Sulfato de níquel, tungstato de sódio, oxalato de sódio, citrato de sódio”
Highly hydrophobic Ni-W electrodeposited film with hierarchical structure	Salehikahrizsangiel <i>al</i>	“pH: 8 e 8,5 j: 5, 10 e 20 mA.cm-2 T: 60 °C j: 300 rpm”	“Cloreto de níquel ou sulfato de níquel, tungstato de sódio, ácido cítrico e citrato de sódio”
Influence of intercolony boundary on corrosion behavior of electrodeposited Ni-W alloy for electronic connector applications	Long <i>et al</i>	“pH: 7 j: 50 mA.cm-2 T: 65 °C”	“Sulfato de níquel, Tungstato de sódio, Citrato trissódico, Cloreto de amônio e brometo de sódio”
The effects of W content on solid-solution strengthening and the critical Hall-Petch grain size in Ni-W alloy	Ong <i>et al</i>	“pH: 4,5 j: 0,05 a 1,0 A.cm-2 T: 343 K”	“Sulfato de níquel, tungstato de sódio, ácido cítrico, citrato trissódico, brometo de sódio, cloreto de amônio”

Fonte: Autores.

Efeito da composição química nas propriedades da liga

Nas propriedades eletrocatalíticas

As altas atividades eletrocatalíticas em relação a HER em revestimentos de Ni-W, de acordo com Elias e Hegde (2018), certamente ocorre pela simples presença do tungstênio, devido ele apresentar baixa sobretensão de hidrogênio; adicionalmente, a liga Ni-W apresenta ótima energia de adsorção de hidrogênio quando comparada a outras ligas como Ni-P, por exemplo.

Segundo Neethu e Hegde (2020), as propriedades eletrocatalíticas dos revestimentos de Ni-W são influenciadas diretamente pela composição química do revestimento. A partir de análises dos resultados obtidos em seu trabalho, eles constataram que o aumento no teor de Ni proporciona eficácia do revestimento para reação de evolução de oxigênio (OER), enquanto uma diminuição no teor de W proporciona eficácia para a reação de evolução de hidrogênio

(HER). Portanto, a dependência eletrocatalítica de OER e HER é inversamente proporcional, devido as altas e baixas concentrações de Ni e W respectivamente.

Existem relatos na literatura de que as ligas de Ni-W podem ser utilizadas como catalisadores para reações de hidro-sulfuração e hidrogenação de uma grande variedade compostos orgânicos e produtos petrolíferos, e em reações de redução de hidrogênio e eletrólise de água alcalina (HRISTOVA *et al.*, 2008; SIZOVA *et al.*, 2016). Além disso, é relatado que revestimentos de Ni-W podem apresentar melhores propriedades eletrocatalíticas em banhos eletrolíticos com pH alcalino (GONZALEZ-BUCH *et al.*, 2013; TASIĆ *et al.*, 2013).

Nas propriedades de resistência à corrosão

Sem dúvidas quando se fala das propriedades de corrosão da liga Ni-W, é importante ter em mente que essa propriedade pode ser influenciada pela composição química do revestimento. Oliveira *et al.*, (2019), em seu trabalho, ao avaliarem o efeito de diferentes composições químicas de revestimentos de Ni-W, constataram que quanto maior o teor de tungstênio, melhores eram as propriedades de resistência à corrosão. Os teores de W obtidos pelos autores foram: 14,577, 30,745 e 51,427 wt.%; o revestimento que apresentou caráter mais nobre de resistência à corrosão foi aquele com 51,427 wt.% de tungstênio.

Em concordância com as afirmações anteriores, Long *et al.*, (2020) apontam que, após analisarem a influência de diferentes teores de tungstênio (9,5, 11,7, 17,1, 22,6 e 24,8 wt%), foi observado comportamentos nas propriedades de resistência à corrosão proporcionais aos teores de tungstênio na liga Ni-W. Ou seja, segundo os autores, os depósitos mais ricos em W apresentaram maior resistência à corrosão, quando comparados àqueles mais empobrecidos.

O grau de passivação dos revestimentos de Ni-W tende a aumentar conforme o aumento do teor de tungstênio (ALLAHYARZADEH *et al.*, 2016). Certamente isso ocorre em virtude de o tungstênio possuir ótimas propriedades de resistência a corrosão, proporcionando, dessa forma, um caráter mais nobre a liga Ni-W. Oliveira *et al.*, (2019), comentam que, quanto maior for a proporção de tungstênio na liga, o potencial de corrosão será deslocado para valores mais nobres, indicando maior resistência à corrosão.

Entretanto, há discussões na literatura a respeito da influência do teor de tungstênio na resistência à corrosão de revestimentos de Ni-W. Chianpairot *et al.* (2011), por exemplo, afirma que a resistência a corrosão de ligas Ni-W é inferior a resistência do níquel puro. Para sustentar tal afirmação é explicado que os depósitos de Ni-W têm um potencial de corrosão mais ativos, e quanto maior for

o teor de tungstênio no revestimento, mais ativo se tornara. No entanto, fazendo um contraponto a esse respeito, também é afirmado na literatura que a dissolução anódica, para os revestimentos de Ni-W, ocorre lentamente, comparada ao cobre puro e, dessa forma, os revestimentos de Ni-W apresentam maior resistência à corrosão localizada (KRÓLIKOWSKI *et al.*, 2008; ALLAHYARZADEH *et al.*, 2016).

Efeito dos parâmetros de deposição

Composição eletrolítica

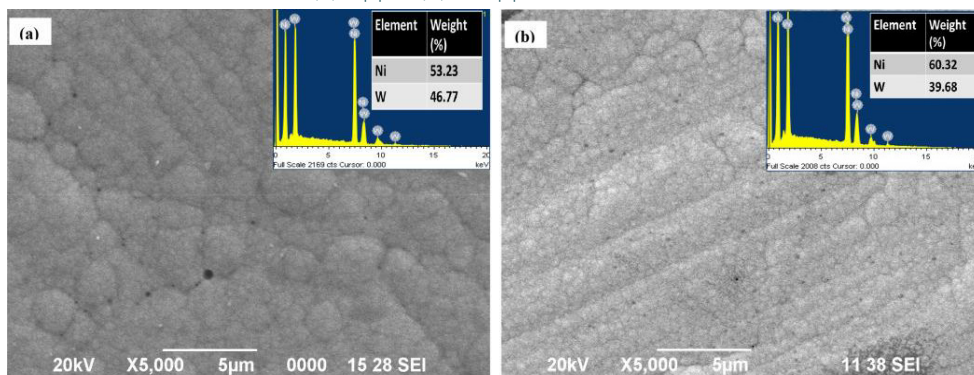
A composição do banho eletrolítico influencia diretamente na composição química da liga Ni-W, de forma que a variação na concentração ou a simples presença de uma determinada espécie pode proporcionar alterações nos resultados de eletrodeposição. Os resultados obtidos por Gao *et al.* (2022), por exemplo, apontam que a diminuição na concentração de sulfato de níquel (NiSO₄) gera um aumento no teor de tungstênio nos depósitos obtidos de Ni-W. Segundo os autores, tal aumento no teor de tungstênio promove melhorias em determinadas propriedades, no entanto, como consequência disso, a aparição de microfissuras no revestimento será inevitável.

Sabe-se, de acordo com a literatura, que o W pode ser eletrodepositado por “co-deposição induzida” com o Ni, no entanto, em concentrações de Ni superiores a W, o teor de W será reduzido no depósito. De acordo com Allahyarzadeh *et al.*, (2016), banhos eletrolíticos com maiores concentrações de tungstênio (tungstato) do que níquel, produzem revestimentos com maiores teores tungstênio.

A utilização de aditivos na solução eletrolítica também é um fator que pode influenciar nas propriedades da liga Ni-W. Kumar *et al.*, (2019), por exemplo, utilizam o 3,4-Dihidroxibenzaldeído como aditivo nas seguintes concentrações: 0, 50, 100, 250 e 500 ppm. Ao analisarem os resultados eles apontam que o revestimento obtido com concentração de 250 ppm apresenta melhores propriedades de resistência a corrosão e propriedades mecânicas (**figura 1**), enquanto os revestimentos obtidos a partir das demais concentrações apresentaram propriedades de resistência à corrosão e mecânicas inferiores. Portanto, a concentração de 250 ppm de 3,4-Dihidroxibenzaldeído foi considerada ótima para as condições de eletrodeposição utilizadas pelos autores. Além disso, observa-se, também, que em 250 ppm de 3,4-Dihidroxibenzaldeído o teor de tungstênio é menor (39,68 wt.%) que em 0 ppm (46,77 wt.%) (**figura 1**), evidenciando, aqui,

a influência da concentração de 3,4-Dihidroxibenzaldeído presentes na solução eletrolítica na composição química da liga Ni-W.

Figura 1 – Morfologia superficial e dados de composição química de revestimentos Ni-W, utilizando (a) 0 ppm (b) 250 ppm de 3,4-Dihidroxibenzaldeído



Fonte: Kumar *et al.*, (2019).

Apesar de a figura anterior apresentar o teor de tungstênio, o autor, neste caso, não está relacionando o teor de W na liga com as propriedades de corrosão. O autor afirma categoricamente que a resistência à corrosão é influenciada pelo tipo de aditivo adicionado ao banho eletrolítico, independente do percentual de tungstênio presente na liga (U.; C., 2016; KUMAR *et al.*, 2019).

Com relação aos tipos de banho utilizados Salehikahrizangi *et al.*, (2018), relata que em banhos utilizando cloretos ou sulfatos geralmente obtém-se depósitos com baixo teor de tungstênio quando se aumenta a densidade de corrente. No entanto, os banhos contendo sulfatos, diferentemente daqueles contendo cloretos, são muito defeituosos, rugosos e demasiadamente lisos.

Potencial hidrogeniônico (pH)

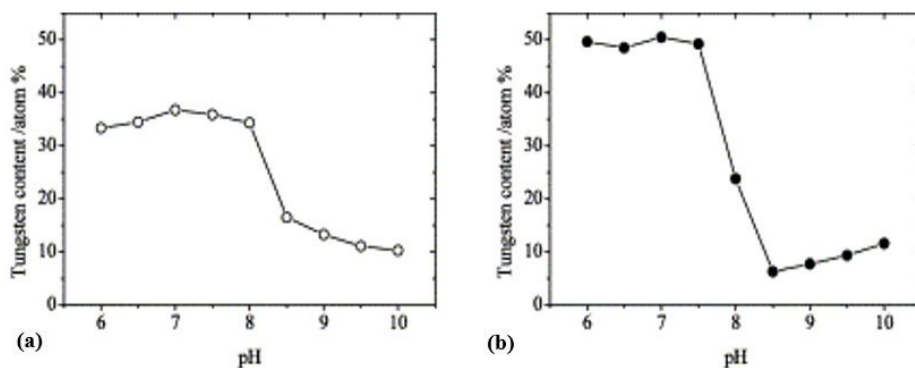
O pH da solução eletrolítica consiste em um dos parâmetros mais influentes nas propriedades físico-químicas dos revestimentos obtidos por eletrodeposição. Oliveira *et al.*, (2020), por exemplo, ao analisarem a influência do pH na composição química da liga Ni-W, morfologia e resistência à corrosão, observaram que os revestimentos, produzidos a partir do banho eletrolítico com pH ácido (pH 3), mostraram-se mais ricos em tungstênio (51,427 wt.%, teor máximo obtido). A medida que pH foi aumentado para 5 e posteriormente para 7, o teor

de tungstênio caiu para 30,745 wt.% e 14,577 wt.% respectivamente. Com relação à morfologia das ligas, os autores observaram a formação de sobreposição de camadas em pH 3, formação de nódulos em pH 5 e microfissuras e micronódulos em pH 7. Com relação às propriedades corrosivas, as ligas mais ricas em tungstênio mostraram-se mais resistentes à corrosão por apresentarem caráter mais nobre, devido ao maior teor de tungstênio.

O comportamento do teor de tungstênio, em relação aos valores de pH, ocorre devido à concentração de íons hidrogênio na solução eletrolítica. A redução do íon tungstato a tungstênio metálico, antes de ser depositado no substrato, requer a presença do íon hidrogênio, o qual é mais abundante em meio ácido do que no alcalino (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Em contrapartida, na literatura há indícios de que valores de pH por volta de 6 e 8 influenciam positivamente em propriedades mecânicas, eficiência de corrente, e elevação do teor de tungstênio em ligas Ni-W (BRATOEVA; ATANASOV, 2000). Younes-Metzler, Zhu e Gileadi (2003), por exemplo, constataram que um aumento no pH de 6 para 7 aumentou ligeiramente o teor de tungstênio e, quando aumentado para 8 o teor teve uma pequena diminuição, no entanto, os autores observaram que em valores de pH acima de 8 a concentração de tungstênio na liga cai drasticamente. Segundo os autores, tal comportamento ocorre em virtude da instabilidade do complexo formado em pH acima de 8.

Figura 2 – Efeito do pH no teor de tungstênio na liga Ni-W eletrodepositada com diferentes concentrações de reagentes eletrolíticos **(a)** sulfato de níquel (0,1 M), tungstato de sódio (0,4 M) e citrato trissódico (0,6 M) e **(b)** sulfato de níquel (0,05 M), tungstato de sódio (0,4 M) e citrato trissódico (0,6 M)



Fonte: Younes-Metzler, Zhu e Gileadi (2003).

Kumar, Kalaighan e Muralidharan (2012), relatam que um aumento no pH de 7 para 9 causou um aumento na eficiência de corrente e no teor de tungstênio na liga Ni-W. No entanto, um respectivo aumento do pH até 10 causou um efeito negativo, diminuindo tanto o teor de W quanto a eficiência de corrente catódica.

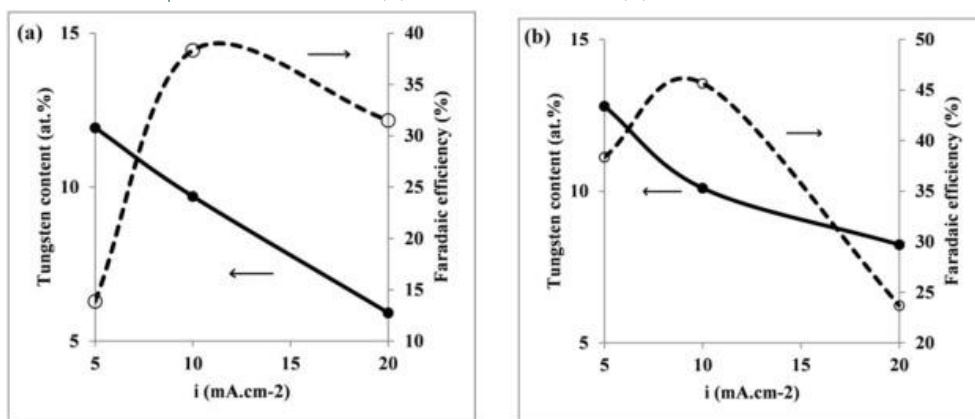
Portanto, percebe-se que na literatura há resultados distintos com a variação do pH. A esse respeito Allahyarzadeh *et al.*, (2016), afirmam que o efeito do pH nas propriedades dos revestimentos, não é independente da composição da solução eletrolítica. Dessa forma, resultados diferentes serão obtidos para reagentes eletrolíticos e/ou concentrações diferentes, em bora os valores de pH e demais parâmetros sejam os mesmos.

Densidade de corrente

Dentre as várias características e propriedades que podem ser influenciadas pela densidade de corrente do processo de eletrodeposição, Souto *et al.*, 2020, destacam o efeito da densidade de corrente na composição química da liga Ni-W. Os autores utilizaram a densidade de corrente como parâmetro variável (19,55, 40,00, 70,00, 100,00 e 120,45 mA.cm⁻²), fixando o pH em 5, temperatura em 40 °C e agitação em 0 rpm. Ao analisarem os resultados, constataram que, a mediada que se aumentou a densidade de corrente o teor de tungstênio teve um leve aumento.

Em contrapartida, Salehikahrizangi *et al.*, (2018), observaram que tanto em banhos de cloreto quanto de sulfato, o aumento da densidade de corrente de eletrodeposição promove um decaimento na eficiência faradaica. Adicionalmente, eles destacaram que, para os dois banhos, ao se aumentar a densidade de corrente o teor de tungstênio é reduzido no revestimento, conforme pode ser observado na figura 3, a seguir.

Figura 3 – Efeito da densidade de corrente na eficiência faradaica (símbolos vazios e linhas pontilhadas) e teor de tungstênio (símbolos em negrito e linhas sólidas) de depósitos de Ni-W de: **(a)** banhos de cloreto, **(b)** banhos de sulfato.

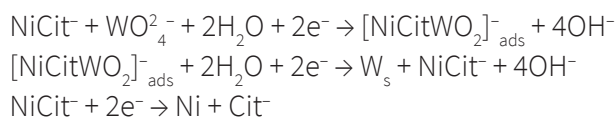


Fonte: Salehikahrizsangi *et al.*, (2018).

É evidente, aqui, ao analisar os comentários anteriores, que o efeito da densidade de corrente é dependente da composição da solução eletrolítica, visto que banhos diferentes apresentaram comportamentos diferentes (**figura 3**).

Em seu trabalho, Ong *et al.*, (2019), relataram que ao aumentarem a densidade de corrente de 0,05 para 0,15 A.cm⁻², o teor de tungstênio no depósito aumentou ligeiramente de 30 para 34 wt.%. No entanto, ao aumentar a densidade de corrente de 0,15 para 0,5 A.cm⁻² e posteriormente para 0,75 A.cm⁻² e 1,0 A.cm⁻² o teor de tungstênio passou a diminuir, chegando a 7,5 wt.% (menor teor obtido) em 1,0 A.cm⁻². Os autores argumentam – acordados com a teoria de que a deposição do tungstênio só é possível através de um complexo que requer a presença do níquel – que esse comportamento pode ser explicado pela diminuição da concentração de Ni e conseqüentemente da concentração dos complexos, uma vez que, segundo a teoria citada, o níquel também se deposita por outros caminhos.

A descrição da formação de um complexo citada anteriormente, assemelha-se ao mecanismo proposto por Podlaha e Landholt, (1997), no qual ocorre a formação de um complexo ternário (espécie intermediária) na eletrodeposição do tungstênio:



Pode-se observar, a partir do mecanismo acima, que o tungstênio somente é depositado a partir do complexo ternário com níquel e citrato e, além disso, o níquel pode se depositar por outro caminho, além do complexo ternário: a partir do seu complexo com o citrato.

Ainda com base no mecanismo citado, é possível afirmar que o teor de tungstênio na liga Ni-W depende da concentração do íon tungstato e do complexo. Dessa forma, um aumento na concentração do tungstato e/ou do complexo, levará ao aumento do teor de tungstênio (ALLAHYARZADEH *et al.*, 2016). No entanto, se levado em consideração que nesse mecanismo a formação do complexo ternário requer a presença do níquel, é certo afirmar que o teor de tungstênio também é influenciado pela taxa de deposição do níquel.

Ao analisar o efeito da densidade de corrente no tamanho dos grãos Ong *et al.*, (2019), verificou o aumento na densidade de corrente provocou um crescimento linear no tamanho dos grãos. Os autores ainda comentaram que o comportamento esperado seria que em densidades de corrente mais elevadas, e maior taxa de deposição, os tamanhos dos grãos deveriam ser menores. No entanto, eles apontam que o teor de tungstênio teria um efeito mais relevante do que a densidade de corrente, uma vez que, como mencionado anteriormente aqui, inicialmente, em densidade de corrente mais baixas, foi observado que o teor de tungstênio era maior e, quando aumentou-se a densidade de corrente, o teor diminuiu.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Portanto, de acordo com os dados aqui discutidos, é possível concluir que os parâmetros de deposição (pH, densidade de corrente, composição eletrolítica) estão intrinsecamente conectados, de modo que a influência de um não é totalmente independente dos demais parâmetros.

É evidente que as variáveis pH, e densidade de corrente influenciam diretamente nas propriedades dos revestimentos. No entanto, Resultados distintos serão obtidos em trabalhos com condições de deposição distintas. Portanto, uma breve reflexão a cerca dessa relação leva ao entendimento de que, uma realização de estudos distintos mantendo-se as variáveis fixas, ainda sim, fornecem resultados diferentes se houver mudanças na composição química do banho. Por exemplo: resultados diferentes serão obtidos em banhos eletrolíticos contendo reagentes e/ou concentrações diferentes, em bora os valores de pH e demais parâmetros sejam os mesmos.

A composição química da liga Ni-W é altamente influente nas propriedades físico-químicas. Revestimentos ricos em tungstênio, por exemplo, geralmente são mais resistentes à corrosão, devido ao caráter mais nobre.

A ação de aditivos adicionados a solução eletrolítica pode causar efeito sobre a composição química da liga Ni-W, independente do teor de tungstênio.

Em estudos posteriores a este, possivelmente, buscase-a analisar os efeitos da temperatura e da agitação catódica nas propriedades físico-químicas da liga Ni-W.

AGRADECIMENTOS



Universidade Federal
de Campina Grande



REFERÊNCIAS

ALLAHYARZADEH, M. H. *et al.* Functionally graded nickel-tungsten coating: electro-deposition, corrosion and wear behaviour. **Canadian Metallurgical Quarterly**, [S.L.], v. 55, n. 3, p. 303-311, 16 jun. 2016.

ALLAHYARZADEH, M.H. *et al.* Ni-W electrodeposited coatings: characterization, properties and applications. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 307, p. 978-1010, dez. 2016.

BRATOEVA, M.; ATANASOV, N.. Effect of sulfamate-citrate electrolyte pH on the Ni-W alloy electrodeposition. **Russian Journal Of Electrochemistry**, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 60-63, jan. 2000.

BRENNER, Abner. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. Elsevier, 2013.

CECCONELLO, E. L. S. **Morfologia e Porosidade de Níquel Eletrodepositado em Cobre**. [S.l.]: UFMG, 2006.

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

DE-LA-TORRE-UGARTE-GUANILO, Mônica Cecilia; TAKAHASHI, Renata Ferreira; BERTOLOZZI, Maria Rita. Revisão sistemática: noções gerais. **Revista da Escola de Enfermagem da Usp**, [S.L.], v. 45, n. 5, p. 1260-1266, out. 2011.

ELIAS, Liju; HEGDE, A. Chitharanjan. A comparative study on the electrocatalytic activity of electrodeposited Ni-W and Ni-P alloy coatings. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 5, n. 10, p. 21156-21161, 2018.

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

GAO, Zhaoqing *et al.* Electrodeposited Ni-W coatings as the effective reaction barrier at Ga-21.5In-10Sn/Cu interfaces. **Surfaces And Interfaces**, [S.L.], v. 30, p. 101838, jun. 2022.

GONZALEZ-BUCH, Cristina *et al.* Development of ni-mo, ni-w and ni-co macroporous materials for hydrogen evolution reaction. **Chemical Engineering Transactions**, [S.L.], v. 32, p. 865-870, maio 2013.

HARB, S. V. *et al.* Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, n. October, p. 123219, 2020.

HRISTOVA, E. *et al.* Sulphide oxidation on electrodeposited Ni–Mo–W catalysts. **Bulg. Chem. Commun**, v. 40, n. 3, p. 291-294, 2008.

IWASAKI, Hajime; HIGASHI, Kenji; NIEH, T. G. Effect of solid-solution W addition on the nanostructure of electrodeposited Ni. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**, v. 740, 2002.

KARIMZADEH, Abdossalam; ALIOFKHAZRAEI, Mahmood; WALSH, Frank C.. A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: microstructure, properties and applications. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 372, p. 463-498, ago. 2019.

KRÓLIKOWSKI, Andrzej *et al.* Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel-tungsten alloys. **Journal Of Solid State Electrochemistry**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 263-275, 7 nov. 2008.

KUMAR, K. Arunsunai; KALAIIGNAN, G. Paruthimal; MURALIDHARAN, V.s.. Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni-W alloy deposits. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 259, p. 231-237, out. 2012.

KUMAR, U. Pramod *et al.* Anti-corrosion and microstructural properties of Ni-W alloy coatings: effect of 3,4-dihydroxybenzaldehyde. **Heliyon**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 01288-16478, mar. 2019.

LONG, Xiaoping *et al.* Influence of intercolony boundary on corrosion behavior of electrodeposited Ni-W alloy for electronic connector applications. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 239, p. 121989, jan. 2020.

MA, L. *et al.* Fabrication and characterization of electrodeposited nanocrystalline Ni-Fe alloys for NiFe₂O₄ spinel coatings. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 1, p. 146-153, 1 jan. 2015.

NEETHU, Raveendran M.; HEGDE, A. Chitharanjan. Development of Ni-W alloy coatings and their electrocatalytic activity for water splitting reaction. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 597, p. 412359, nov. 2020.

OLIVEIRA, J.A.M.; RAULINO, A.M.D.; RAULINO, J.L.C.; CAMPOS, A.R.N.; PRASAD, S.; SANTANA, R.A.C. Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição. **Revista Matéria**, v. 22, n.1, set. 2017.

OLIVEIRA, José Anderson Machado *et al.* ESTUDO DO EFEITO DO PH DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA LIGA NI-W OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO. **Educação, Ciência e Saúde**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 16, 5 set. 2019.

ONG, Chun Yee Aaron *et al.* The effects of W content on solid-solution strengthening and the critical Hall-Petch grain size in Ni-W alloy. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 357, p. 23-27, jan. 2019.

PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D.. Induced Codeposition: iii. molybdenum alloys with nickel, cobalt, and iron. **Journal Of The Electrochemical Society**, [S.L.], v. 144, n. 5, p. 1672-1680, 1 maio 1997.

POPCZYK, Magdalena. The influence of molybdenum and silicon on activity of Ni + W composite coatings in the hydrogen evolution reaction. **Surface And Interface Analysis**, [S.L.], v. 40, n. 3-4, p. 246-249, 2008.

SALEHIKAHRIZSANGI, P. *et al.* Highly hydrophobic Ni-W electrodeposited film with hierarchical structure. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 344, p. 626-635, jun. 2018.

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. **Eclet. Química**, v. 28, n. 1 São Paulo 2003.

SIZOVA, I. A. *et al.* Synthesis of nickel-tungsten sulfide hydrodearomatization catalysts by the decomposition of oil-soluble precursors. **Petroleum Chemistry**, [S.L.], v. 56, n. 1, p. 44-50, jan. 2016.

TASIĆ, Gvozden S. *et al.* Influence of electrodeposition parameters of Ni-W on Ni cathode for alkaline water electrolyser. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 38, n. 11, p. 4291-4297, abr. 2013.

U., Pramod Kumar; C., Joseph Kennady. Influence of vanillin on the corrosion behavior of Ni-W alloy electrodeposits and its properties. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 782, p. 67-75, dez. 2016.

VAZ, G. L. **Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de Revestimentos de Ni-Mo e Ni-W**. 2007. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

WANG, Yi *et al.* Preparation of Ni–W–SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance. **Ceramics International**, [S.L.], v. 41, n. 1, p. 79-84, jan. 2015.

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

ZEMANOVÁ, Matilda *et al.* Ni-W Alloys for Hydrogen Evolution. **Materials Science Forum**, [S.L.], v. 844, p. 167-171, mar. 2016.