

DESENVOLVIMENTO DE UMA CONDIÇÃO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO NIÓBIO

Rodrigo Cavalcanti Rodrigues ¹

Paulo Sérgio Gomes da Silva ²

RESUMO

O Nióbio e suas ligas vêm sendo utilizados em diversas aplicações, incluem elementos de liga de aços e metais reativos, ânodos para proteção catódica, supercondutores, turbinas de foguetes. Pequenas quantidades de nióbio conferem maior resistência a outros metais, especialmente aqueles que estão expostos a baixas temperaturas. É usado em ligas de aço inoxidável para reatores nucleares, jatos, mísseis, ferramentas de corte, tubulações, super ímãs e hastes de solda. A eletrodeposição, utilizando Banho de Watts, é um processo que visa o revestimento de uma peça metálica a fim de agregar valor. Neste trabalho foi utilizado o método de banho watts modificados 30% do sulfato de níquel por niobato de potássio obtemos um banho de níquel nióbio watts com isso foi obtido uma liga Ni-Nb. Os depósitos sobre cobre têm maior resistência à corrosão por apresentar maiores valores de Rp e EIE, foi observado grãos com distribuição irregular de até 5µm para Ni-Nb(Fe) e até 10µm Ni-Nb(Cu) com forma cristalina definida, a liga Ni-Nb (Cu) apresentou potencial mais positivo que Ni. As análises de EDS dos elerodepositos mostram um percentual em torno de 1% de Nb que pode ser atribuída a melhor potencial de corrosão da liga obtida.

Palavras-chave: Nióbio, Eletrodeposição, Watts, Ni-Nb.

INTRODUÇÃO

O elemento químico nióbio, representado pelo símbolo (Nb), pertence ao grupo 5 da tabela periódica. É classificado como metal refratário e apresenta massa específica de 8,57 g/cm³, massa atômica 92,0638 g/mol e ponto de fusão é de 2,468 °C (SILVA, 2001, GRIFFITH E MORRIS, 2003, MARIANO, 2008, SOUZA JR, 2012, SILVA, 2017).

O nióbio é um elemento de ocorrência natural apresentando maleabilidade (capacidade de produzir lâminas e chapas muito finas), ductibilidade (capacidade de se transformar em fios e lâminas), condutibilidade (capacidade de conduzir corrente elétrica e calor) e altamente resistente à corrosão (dificuldade de perda de elétrons entre um elemento ou de um meio) (ROBIN; ROSA; SILVA, 2010). Devido a essas características, este elemento vem sendo utilizado em foguetes e motores a jato, como revestimento em alta fornos de temperatura e em forma de liga em alguns magnetos supercondutores (LIMA, 2010).

¹ Graduando do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Cuité-PB, Brasil rodr19rodrigues@hotmail.com;

² Prof. do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, PB, Brasil, paulosgs@ufcg.edu.br

Algumas indústrias buscam esse material, com essas propriedades e características para seus produtos, podemos citar entre elas as indústrias metalúrgicas, que atuam no setor de galvanoplastia que utilizam o processo de eletrodeposição, ou seja, que atuam no tratamento superficial de peças, geralmente metálicas, utilizando soluções químicas contendo, entre outros insumos (CASAGRANDE et al., 2010). De acordo com Silva e Souza, (2018) empresas mineração procuram investir em pesquisas para obter formas de tratamento desse material para poder comercializar.

A galvanização, utilizando soluções químicas (Banho de Watts), é um processo que visa o revestimento de uma peça metálica a fim de agregar valor. Embora, a indústria utilize maciçamente este processo, o banho de watts gera vários tipos de resíduos, gerando neste processo resíduos de metais pesados, que apresentam forte tendência à bioacumulação, e por solventes e ácidos utilizados nas etapas de desengraxe e decapagem (CASAGRANDE et al., 2010). A composição de uma liga eletrodepositada é função de um grande número de variáveis, tais como concentração dos metais no banho, agentes complexantes, pH da solução, densidade de corrente, temperatura, tipo de substrato, eficiência de corrente e agitação da solução (SANTANA 2010 apud BRENNER).

A eletrodeposição de ligas é um processo de controle complexo devido em parte à estabilidade dos eletrólitos utilizados, além de ser muitas vezes função de uma estreita faixa de condições de operação, fatores esses que interferem na qualidade e composição das camadas obtidas (SANTANA, 2010).

O conhecimento científico tem se revelado essencial para o elemento nióbio, pois os estudos sobre as propriedades do nióbio buscaram sempre suprir as necessidades do mercado e estimulou ao mesmo tempo o desenvolvimento tecnológico (SILVA, 2017).

Frente aos desafios e as dificuldades que têm em trabalhar com elemento nióbio e desenvolver estudos de eletrodeposição da liga níquel nióbio (Ni-Nb), esse trabalho consistiu no desenvolvimento de novas condições para eletrodeposição do elemento químico nióbio.

MATERIAIS E MÉTODOS

EFICIÊNCIA DA ELETRODEPOSIÇÃO

A eficiência de corrente (EC) foi determinada através da composição química da liga e da carga utilizada, por meio das Leis de Faraday para uma melhor eletrodeposição de acordo com a equação 1.

$$ECC = \frac{\text{massa do depósito} \times 100}{\text{massa teorica da constante de Faraday}}$$

$$= \frac{m}{E_w \cdot I \cdot \frac{t}{F}} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t} \sum \frac{c_i \cdot n_i}{M_i} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde (m) é a massa que foi depositada (g), (t) é o tempo da deposição (s), (I) é a densidade de corrente (A), (E_w) é o peso equivalente da liga (g.equiv⁻¹), (c_i) é a fração do peso do elemento depositado, (n_i) é o número de elétrons que cada átomo do metal, (M_i) é a massa atômico do elemento metálico (g.mol⁻¹) e (F) é a constante de Faraday (96,485 C mol⁻¹) (OLIVEIRA, et.al., 2017, Apud OLIVEIRA, et.al., 2015).

PROCESSOS EXPERIMENTAIS

MODIFICAÇÃO DO BANHO DE WATTS 30%

Foi desenvolvido o banho de watts substituindo 30% do sulfato de níquel por niobato de potássio (KNbO₃) afim de obter um banho de níquel-nióbio. A tabela 1 apresenta a composição do banho Ni-Nb. O processo níquel Watts é um processo com alta velocidade de deposição, sem brilho, porém com um excelente nivelamento (AURO'S QUÍMICA, 2015).

Tabela 1: Reagentes utilizado no banho de watts modificado 30%.

Substância	Formula Química	Conc.	Massa molar	Função
Sulfato de Níquel	NiSO ₄ 6(H ₂ O)	7,31g	262,849g/mol	Fonte de Níquel
Niobato de potássio	KNbO ₃	3,00g	180,003g/mol	Fonte de Nióbio
Cloreto de Níquel	NiCl ₂ 6(H ₂ O)	3,00g	237,690g/mol	Fonte de Níquel
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	2,00g	61,833g/mol	Tamponante

Fonte: Adaptação - (AURO'S QUÍMICA, 2015).

Esses reagentes foram pesados com suas devidas massas calculada para uma solução de 50 mL, misturadas e acrescentando o niobato de potássio, como os produtos do processo níquel

watts possuem ácidos em sua composição. Depois da preparação do banho é colocado sobre agitação por 30 minutos com a sua temperatura a 55 °C.

PARÂMETROS OPERACIONAIS

Os parâmetros que foram adotados durante todas as fases dos depósitos. São: 55-60 °C. A densidade de corrente de 50 mA/cm². Eletrodo rotativo (EG&G PARC 616), que manterá o eletrodo de trabalho sob agitação constante com 50 RPM. Durante o processo a solução sob temperatura. Agitação uma chapa aquecedora e agitadora FISATOM Modelo 752.

PREPARO DO SUBSTRATO (ELETRODO DE TRABALHO)

O eletrodo de trabalho (cobre ou ferro) de 1,5 cm x 1,5 cm, sendo a área total do substrato de (4,5 (2,25 cm² por face) x 2), com uma haste 3 cm na parte superior. No preparo do substrato para o processo de eletrodeposição foram feitos tratamentos com lixas de 400, 600 e 1200 mesh.

TRATAMENTO QUÍMICO PARA O SUBSTRATO

O tratamento químico efetuado foi constituído de imersão do eletrodo em solução de (NaOH 10% m/v) que tem ação desengordurante, seguido de uma imersão em solução de (H₂SO₄ 1% m/v), que tem ação de neutralizador e ativador da superfície que será eletro depositada.

Esse tratamento tem como objetivos eliminar contaminantes na superfície do substrato, minimizando assim interferências no produto da eletrodeposição.

O processo de eletrodeposição foi efetuado sob controle de um galvanostato Minipa MPL 1303M, com eletrodo rotatório EG&G PARC Modelo 616 RDE (cátodo), em um béquer de capacidade 50 mL. Foi utilizado como eletrodo auxiliar (ânodo) uma malha de platina de forma cilíndrica. (Figura 1).

SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO

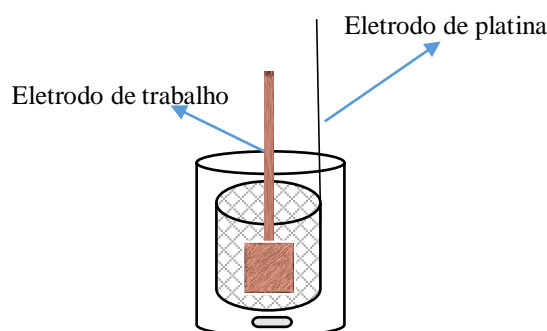


Figura 1: Sistema de eletrodeposição.

Fonte: Própria autoria.

ESTUDO DE CORROSÃO

Os estudos de resistência à corrosão foram constituídos por curvas de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) e por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Utilizou-se um postentostato/galvanostato AUTOLAB PG STATE 30[®]. Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com os *softwares* General Purpose Eelectrochemical System (GPES) versão 4.9 para o tratamento das medidas de PLP e Frequency Response Analyse FRA versão 4.9 para as medidas de EIE.

Os ensaios foram em meio de cloreto de sódio (NaCl 0,1 M), utilizando uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: platina como contra eletrodo e cobre revestido com a liga de (Ni-Nb), como eletrodo de trabalho e eletrodo de referência (eletrodo de calomenano saturado - Hg/HgCl). Esses estudos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da Universidade Federal de Campina Grande campus Cuité (UFCG-CES).

MORFOLOGIA DE ELETRODEPOSIÇÃO

A morfologia superficial foi analisada por fotografia digital, para observação da formação do eletrodepósito (Ni-Nb).

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

A caracterização física foi realizada por da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a análise morfológica da liga e EDS para análise qualitativa e quantitativa. As micrografias de MEV foram obtidas usando um microscópio TESCAN (modelo VEGA 3). As análises de EDS foram obtidas usando um espectrômetro digital X – act da OXFORD.

RESULTADOS

EFICIÊNCIA DA ELETRODEPOSIÇÃO

Na tabela 2 observa-se as massas reais obtidas para os depósitos e massa teórica calculada e a partir destas informações foi determinada a eficiência de depósito (E). Os cálculos foram realizados a partir da fórmula da equação 2 (MELO,2009).

$$E = (m \times 100)/m_t \quad (\text{Equação 2})$$

Na tabela 2 os resultados obtidos da liga (Ni-Nb) tiveram um melhor rendimento no ferro com um bom valor de massa.

Tabela 2: Massas de depósitos reais e teóricas

Eletrodeposito	(m)	(m_t)	(%)
Eletrodeposito Ni-Nb (Cu)	0,0276	0,0497	55,53
Eletrodeposito Ni-Nb (Fe)	0,0296	0,0497	59,55
Eletrodepósito Ni (Cu)	0,0274	0,0304	90,13
Eletrodeposito Ni (Fe)	0,0304	0,0304	100

Fonte: Própria autoria.

O rendimento do eletrodeposito ficou acima de 50% destacando que sob o eletrodo de ferro (Fe) apresenta maiores rendimentos que sobre o eletrodo de cobre (Cu), mesmo como se compara só o banho de watts que tem eficiência próximo a 100%.

O tempo e a corrente foi a partir de cálculos teóricos da lei de Faraday, levando em consideração a corrente que será utilizada e a área do eletrodo de trabalho como mostra na tabela 3.

Na análise de depósitos com mesma condição, podemos observar uma significativa de ganho de massas em cada depósito dependendo do eletrodo de trabalho utilizado Ni-Nb uma melhor massa no eletrodo de trabalho de (Fe).

Tabela 3: Condições de preparo dos banhos eletrolíticos e massas de depósitos

Eletródeposito	pH	i(mA/cm²)	Tempo (m)	Massa do depósito(g)
Eletródeposito Ni-Nb (Cu)	5,75	50	7,5	0,0276
Eletródeposito Ni-Nb (Fe)	5,75	50	7,5	0,0296
Eletródeposito Ni (Cu)	3,20	50	7,5	0,0274
Eletródeposito Ni (Fe)	3,20	50	7,5	0,0304

Fonte: Própria autoria.

MORFOLOGIA DA LIGA

A partir da análise da fotografia digital observa-se na figura 2 uma morfologia uniforme para Ni e Ni-Nb. Os revestimentos Ni-Nb tem aparência acinzentado fosco que difere do Watts (Ni) que é brilhante. Este comportamento evidência que a presença do nióbio no banho modifica a morfologia na liga resultante que pode ser atribuído à formação da liga Ni-Nb.

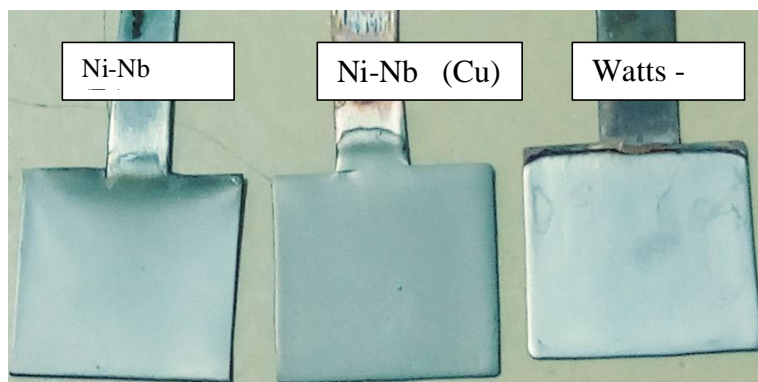


Figura 2: Fotografia digital para os revestimentos Ni e Ni-Nb

Fonte: Própria autoria.

CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS POR MEV

Na análise por MEV observa-se na figura 5 apresenta o eletródeposito de Ni sobre cobre (Cu) mostrando uma morfologia granular com grãos de até 3µm distribuídos uniformemente, com presença de pequenas falhas no eletródeposito que pode ser atribuído ao controle de agitação da solução como pode ser observado na figura 3 (B)

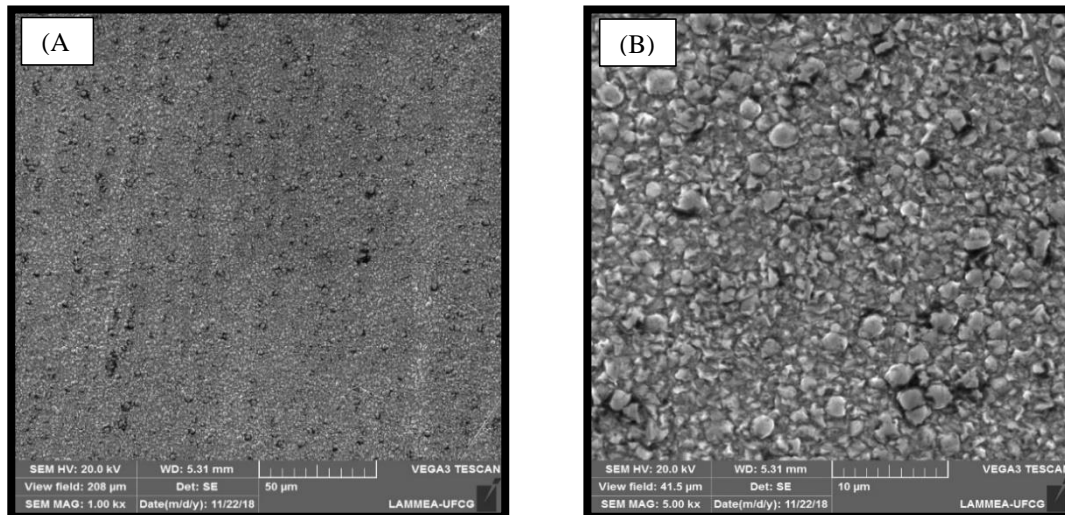


Figura 3: Micrografia da superfície da liga Ni (Cu) com ampliação de 1000x(A) e (B) 5000x

Fonte: Própria autoria.

A figura 4 apresenta a morfologia de MEV da liga Ni-Nb (A) 1000x e (B) 5000x depositado sobre cobre (Cu). Nesta figura observa-se grãos com distribuição irregular de até 5µm com forma cristalina definida que pode ser atribuído a nióbio, niobato ou óxido de nióbio que pode ser confirmado pela análise qualitativa de EDS. Observa-se ainda falhas no eletrodeposito de até 10µm onde se localizam os cristais observados que pode ser consequência da agitação da solução que contém grãos de óxido de nióbio e niobato não solubilizados que entra em choque com o eletrodeposito causando desprendimento na região, como mostrado na figura 4 (B).

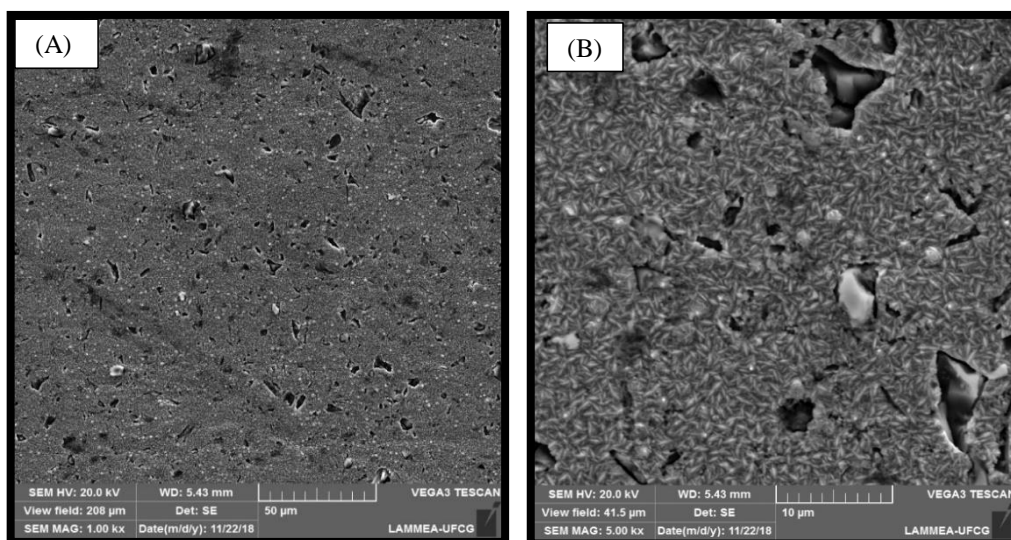


Figura 6: Micrografia da superfície da liga Ni-Nb (Cu) com ampliação de 1000x (A) e (B) 5000x

Fonte: Própria autoria.

A figura 5 apresenta a morfologia de MEV da liga Ni-Nb (A) 1000x e (B) 5000x depositado sobre ferro (Fe). Nesta figura observa-se grãos com distribuição regular de até 2 μ m sem forma cristalina definida que pode ser atribuído a nióbio. As falhas neste eletrodeposito são menores e em menor ocorrência que as ocorridas sobre o eletrodo de cobre (Cu) com dimensões até 2 μ m atribuídas também à agitação da solução que contem grãos não solubilizados que entra em choque com o eletrodeposito causando desprendimento na região, como mostrado na figura 5 (B). Isso mostra que eletrodeposição da liga (Ni-Nb) sobre o eletrodo de ferro mostra melhor interação já que são mais próximos na sua posição na tabela periódica que facilita a formação e ancoragem do eletrodeposito.

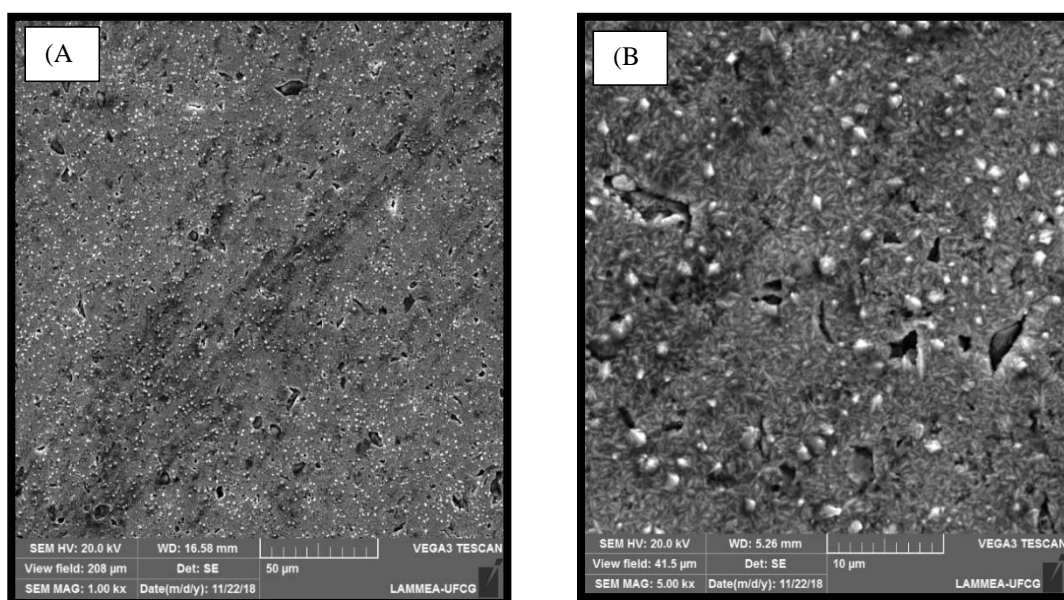


Figura 5: Micrografia da superfície da liga Ni-Nb (Fe) com ampliação de 1000x (A) e (B) 5000x

Fonte: Própria autoria.

ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO POR EDS

As análises qualitativas de EDS geral dos eletrodepositos mostram um percentual muito baixo de nióbio no eletrodeposito. A tabela 5 mostra os percentuais gerais dos eletrodepositos Ni-Nb (Fe) e Ni-Nb (Cu). A partir desses resultados concluí-se que a deposição de nióbio é mais eficiente sobre o ferro, confirmado pela análises de MEV que mostra uma melhor distribuição de grãos e menor número de falhas no eletrodeposito causada pela agitação da solução.

As análises qualitativas de EDS dos eletrodepósitos mostram um percentual muito baixo de nióbio. A tabela 4 mostra os percentuais dos eletrodepósitos Ni-Nb(Fe) e Ni-Nb(Cu). A partir desses resultados conclui-se que a deposição de nióbio é mais eficiente sobre o ferro,

confirmado pela análises de MEV que mostra uma melhor distribuição de grãos e menor número de falhas no eletrodepósito causada pela agitação da solução.

A análise de composição por EDS, apresentou 0,40% e 0,27% de nióbio sobre cobre e ferro respectivamente como mostra a tabela 6. Nesta tabela, podemos observa os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e resistência de polarização (R_p), onde os depósitos sobre substrato de cobre tem maiores valores de potencial e de resistência à corrosão.

Tabela 4: Análise de composição por EDS em um ponto específico

	Ni-Nb(Cu)	Ni-Nb(Fe)	Ni - watts
elemento	% massa	% massa	% massa
Ni	99,57	98,93	100,0
Nb	0,43	1,07	-

Fonte: Própria.

Tabela 1: Análise de composição por EDS geral

	Ni-Nb(Cu)	Ni-Nb(Fe)	Ni - watts	
elemento	atom%	atom%	atom%	
Ni	99,57	98,93	100,0	
Nb	0,43	1,07	Ni (Cu)	Ni (Fe)
E_{corr} (V)	-0,307	-0,515	-0,421	-0,378
R_p (Ω)	$5,140 \times 10^3$	$4,441 \times 10^2$	$1,043 \times 10^5$	$1,513 \times 10^5$

Fonte: Própria autoria.

As curvas de PLP nas figuras 1A e 2B mostram níveis de correntes de corrosão semelhantes, com potencial de corrosão mais positivo para os depósitos sobre cobre, com uma pequena variação para menores correntes de corrosão em potencial próximo a 0,0V, comportamento este não apresentado para depósitos sobre ferro que se mostra menos resistente à corrosão.

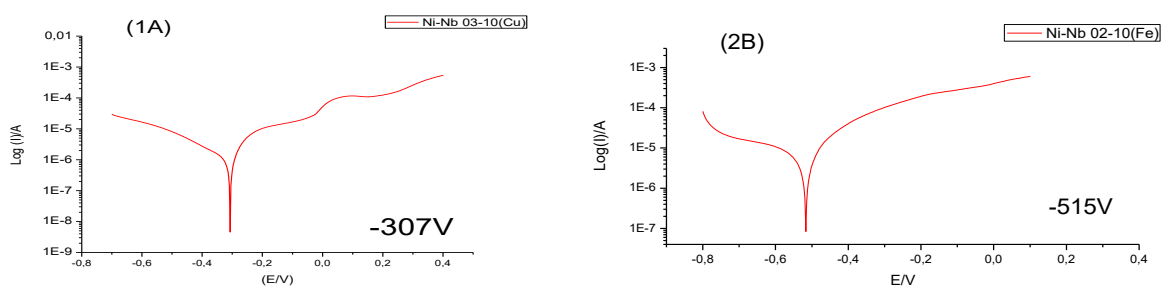


Figura 10. Curvas de PLP, 1A depósitos sobre cobre e 2B depósitos sobre ferro.

Fonte: Própria autoria.

As curvas de EIE nas figuras 3C e 4D mostram os valores de R_p respectivamente para os depósitos sobre cobre e sobre o ferro, com valores maiores de R_p para depósitos sobre cobre indicando sua maior resistência à corrosão mesmo com depósito sobre o ferro tendo um revestimento mais uniforme da liga.

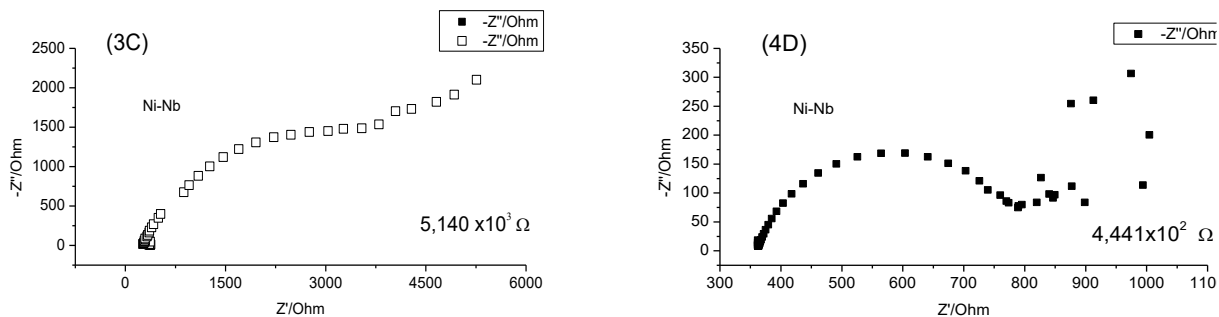


Figura 11: Curvas de EIE, 3C depósitos sobre cobre e 4D depósitos sobre ferro.

Fonte: Própria autoria.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados conclui-se que a agitação da solução possibilita a deposição do nióbio junto do o níquel por meio da eletrodeposição por araste, formando a liga Ni-Nb que modifica a morfologia do depósito tendo uma aparência fosco acinzentado que difere do Watts (Ni), esta morfologia está associada à presença de grãos no depósito, que modificar a sua aparência e sua retenciar a corrosão. Os depósitos sobre cobre têm maior resistência à corrosão por apresenta maiores valores de R_p e EIE de $(5,140 \times 10^3)$ mostrando assim a sua maior resistência a corrosão, que os valores R_p e EIE $(4,441 \times 10^2)$ sobre o ferro que mostran assim sua menor resistência a corrosão. A eletrodeposição por EDS tendo o ferro uma melhor distribuição da liga Ni-Nb comprovando que o eletrodo de ferro tem uma melhor relação com o nióbio, mas o cobre tendo uma melhor resistência a corrosão por ter uma distribuição de grãos maiores de nióbio, tornando uma liga com maior resistência a corrosão.

REFERÊNCIAS

AURO'S QUÍMICA. **Processo níquel watts**. 2015. [S.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.aurosquimica.com.br/data/pdf/NIQUELWATTS.pdf-1429023545.pdf>>. Acesso em: 13/09/2018.

CASAGRANDE, Delci Fátima M. OLIVEIRA, Cláudia Trindade Malfatti, Célia F. Veit, Hugo M. Estudo de camadas eletrodepositadas a partir de soluções livres de cianeto. **Religião & Sociedade**, v. 63, n. 2, p. 307–313, 2010.

CBMM. **Relatório De Sustentabilidade 2017**. p. 1–80, 2018. Disponível em: <<http://www.copasa.com.br/ri/-sustentabilidade-2017-portugues.pdf>>. Acesso em: 15/agosto/2018.

GRIFFITH, William P.; MORRIS, Peter J.T. Charles Hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium. **Notes and Records of the Royal Society**, v. 57, n. 3, p. 299–316, 2003.

LIMA, José Maria Gonçalves. Relatório técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio. v. 2010, p. 49, 2010. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P11_RT20_Profil_da_Minerao_do_Niobio.pdf/48860760-63f2-489e-b4b9-e16236fd1413>. Acesso em: 13/novembro/2018.

MARIANO, Carolina. Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha. **Tese Mestrado - UFPR**, 2008.

OLIVEIRA, J. A. M. ; Dantas, A. M. ; RAULINO, J. L. C. ; CAMPOS, A. R. N. ; PRASAD, Shiva ; Santana, R.A.C. . Efeito da densidade de corrente e pH na obtenção da liga Ni-Fe por eletrodeposição. **Materia-Rio de Janeiro**, v. 22, p. 1-10, 2017.

ROBIN, A; ROSA, J. L; SILVA, M. B. **Obtenção e caracterização de eletro revestimentos compósitos cobre-nióbio**. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Resumo: Eletro revestimentos compósitos cobre-n. p. 379–388, 2010.

SANTANA, A.I.C. Estudo Cinético da Eletrodeposição da Liga NiFe em Solução de Sulfato. **Tese de Doutorado-UFRJ**, Rio de Janeiro – RJ, 2010.

SILVA, Adriano Gonçalves da; SOUZA, Rita de Cássia Martins de. **Mineração no Roteiro da Missão Cruls**: ressignificação da fronteira no Planalto Central do Brasil, 35 | 2018, Disponível em: <<http://journals.openedition.org/confins/13288>>. Acesso em: 09/setembro/2018.

SILVA, Bruna Nádia Neves da. **Síntese, simulação e estudo teórico-experimental comparativo das fases do NaNbO_3** . Juiz de Fora: [s.n.], 2017.

SILVA, Cristina Socorro da. Balanço **Mineral Brasileiro - 2001 (Nióbio)**. Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 17, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niobio/view>>. Acesso em: 09/setembro/2018.

SOUZA JR, Jair Garcia. Revestimento à base de nióbio e nióbio-ferro obtido por aspersão térmica hipersônica sobre aço API 5L X70. **Saudi Med J**, v. 33, p. 3–8, 2012.