



ANÁLISE COMPARATIVA DA ANODIZAÇÃO À BAIXA VOLTAGEM DE NIÓBIO E AÇO INOXIDÁVEL 316L

João Eduardo Santos Nacif
Leonardo Miranda Oliveira

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Ladimir José de Carvalho, D.Sc
Rodney Santandrea, Engenheiro Metalúrgico, M.Sc

Abril 2022

ANÁLISE COMPARATIVA DA ANODIZAÇÃO À BAIXA VOLTAGEM DE NIÓBIO E AÇO INOXIDÁVEL 316L

João Eduardo Santos Nacif
Leonardo Miranda Oliveira

Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção dos graus de Engenheiro Químico e Químico Industrial.

Aprovados por:

Robinson Luciano Manfro, D.Sc.

Livia Rocha Hadad, Engenheira Química

Orientados por:

Ladimir José de Carvalho, D.Sc

Rodney Santandrea, Engenheiro Metalúrgico, M.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Nacif, João Eduardo Santos; Oliveira, Leonardo Miranda.

Análise comparativa da anodização à baixa voltagem de nióbio e aço inoxidável 316L / João Eduardo Santos Nacif e Leonardo Miranda Oliveira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ 2021.

xiv, 91 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Universidade do Rio de Janeiro, 2021.
Orientadores: Ladimir José de Carvalho, Rodney Santandrea.

1.Nióbio. 2. Aço inoxidável 316L. 3. Anodização. 4. Eletroquímica. 5. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Ladimir José de Carvalho, Rodney Santandrea. I. Análise comparativa da anodização à baixa voltagem de nióbio e aço inoxidável 316L.

Às minhas avós (in memoriam).

À minha mãe (in memorium) e ao meu pai,
pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos

João Eduardo Santos Nacif

Primeiramente, quero agradecer aos orientadores Ladimir e Rodney por todo incentivo e contribuição durante a elaboração deste trabalho, além da confiança e paciência demonstradas. Ao meu amigo e dupla, Leonardo Miranda por toda importância, dedicação e ajuda, não só na elaboração deste trabalho, mas também durante o curso.

Aos meus pais e irmã por todo amparo e suporte durante o curso.

A todos os amigos que fiz na universidade por estarem sempre me apoiando, principalmente nos momentos e nas decisões mais difíceis.

À minha professora e orientadora da iniciação científica, Márcia de la Cruz por todo conhecimento e contribuição não só na minha carreira acadêmica, mas também na profissional e pessoal.

E a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram em algo para minha formação. Este trabalho carrega um pouco de cada um.

João Eduardo Santos Nacif

Agradecimentos

Leonardo Miranda Oliveira

Aos meus pais, que sempre acreditaram em mim, sem o apoio de vocês, essa conquista não seria possível. À minha tia Rosângela, que me fez compreender o que era ter uma mãe de novo, e foi minha base ao longo desses anos. À minha tia Alba, Deyse, Nathália, Mário e Amanda por serem responsáveis trazerem tanta leveza e risada pra minha vida.

Ao meu parceiro de trabalho João, pela amizade desde o início da faculdade, que se perpetuou até o fim. Ao Ladimir e Rodney pela paciência e orientação durante a conclusão deste trabalho. Queria agradecer também a CBMM e a APERAM por disponibilizar o material que permitiu com que este trabalho fosse realizado.

Aos meus amigos do Colégio Pedro II, que me ensinaram valores que eu levo para toda minha vida, Clarissa, Pat, Bia, Roberta, Didigo, Ramon e Zazá.

Um agradecimento especial à Farina, que é minha alma gêmea, meu espelho e que me deu amor, compaixão e teve paciência comigo nos momentos ruins, e acompanhou minha evolução. À todas as pessoas que eu partilhei minha vida dentro da UFRJ, Giovana Caxias, Brenda Barros, Livia Vilardo, Gabriel, Carol, Claudio, Mary Soledade, Natasha, Gabi Mello, Pedro Franco, João Lopes, Livia Barreto, Jessica, Victoria e à muitas pessoas que foram meu alicerce durante à faculdade.

Obrigado à Pri, Cris e Professora Selma, por terem me dado a oportunidade do meu primeiro trabalho e primeira experiência de trabalho.

Ao time da Legado Consultoria, que mudaram completamente a minha vida, com todo o carinho e parceria de um time, Pedrinho, Luiza, Manu, Marcos, Belório, obrigado.

E por último, eu queria agradecer a meu time de gigantes da L'Oréal Brasil, à Livia Barros, por ser mais que uma chefe, uma amiga, Flavinha, por ser minha alma gêmea, Alicinha, por alegrar meus dias, ser uma força de luz e positividade, Livia H, por toda paciência comigo e toda torcida desde o início da minha carreira. Agradecimentos especiais à algumas pessoas da equipe: Cris, May, Bruninha, Marina, Luiz, Aline e Juan. Sou muito grato por ter tantas pessoas maravilhosas no meu caminho

Leonardo Miranda Oliveira

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção dos graus de Engenheiro Químico e Químico Industrial.

ANÁLISE COMPARATIVA DE ANODIZAÇÃO À BAIXA VOLTAGEM DE NIÓBIO E AÇO INOXIDÁVEL 316L

João Eduardo Santos Nacif

Leonardo Miranda Oliveira

abril, 2022

Orientadores: Professor Ladimir José de Carvalho

Pesquisador Rodney Santandrea

A corrosão é um processo de degradação espontânea do material ou de suas propriedades. Estudos da área de ciência dos materiais buscam soluções para prevenção de corrosão e garantir a vida útil dos equipamentos por mais tempo. A anodização é uma técnica preventiva e amplamente utilizada, que se baseia na formação de uma película protetora de óxido do metal base, a partir da aplicação de uma corrente elétrica. O objetivo deste trabalho foi estudar e comparar os efeitos da anodização a baixas voltagens nas peças de nióbio e aço inox 316L através dos ensaios de molhabilidade, para determinar o ângulo de contato (para o nióbio em média $46,1^\circ$ e para o aço inox $77,4^\circ$), microscopia óptica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi possível utilizar relações matemáticas entre a impedância e a espessura da camada de óxido formada, para o nióbio foram encontrados, para a condição não anodizada, 10V e 30V, respectivamente, 0,8 nm, 8 nm e 20 nm, enquanto para o aço inoxidável, 0,15 nm, 1,5 nm e 4 nm. Através destes ensaios foi possível realizar cálculos da espessura do filme de óxido formado, compreender melhor sua estrutura e formação e sua interação com a solução utilizada. A anodização do nióbio gerou diferentes colorações para as duas voltagens trabalhadas, e pelo cálculo da espessura pelos dados de impedância, vê-se que há uma formação de camada. Em comparação com a Lei de Faraday, os resultados se aproximam do experimental, com uma variação de aproximadamente 14%, podendo ser uma boa alternativa para determinação prévia da formação da camada. No aço inoxidável ocorreu um ataque eletrolítico após a cessão da voltagem durante a anodização, e o resultado de espessura da camada obtido não foi decorrente da anodização, dentro das condições trabalhas, mas sim de uma passivação da superfície do aço inox. E a Lei de Faraday informa a massa do aço inoxidável que sofreu o ataque eletrolítico, e mostrou-se uma informação complementar ao resultado do teste de impedância, e não comparativo. Sendo assim, os resultados experimentais e teóricos não podem ser comparados, sendo necessário trabalhar em diferentes condições para realizar a anodização.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	MOTIVAÇÃO	15
1.2	OBJETIVOS	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1.	CORROSÃO	19
2.2.	MECANISMOS DE CORROSÃO QUÍMICA	20
2.3.	MECANISMOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA.....	21
2.4.	CORROSÃO EM METAIS.....	23
2.5.	CORROSÃO EM SOLUÇÕES AQUOSAS	27
2.6.	TÉCNICAS DE PREVENÇÃO DE CORROSÃO	28
2.7.	ANODIZAÇÃO	29
2.8.	ETAPAS DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO	31
2.8.1.	<i>Decapagem</i>	31
2.8.2.	<i>Desengraxe e Lavagem</i>	32
2.8.3.	<i>Fosqueamento e Abrilhantamento</i>	32
2.8.4.	<i>Neutralização</i>	33
2.8.5.	<i>Tanque de Anodização</i>	33
2.8.6.	<i>Coloração</i>	35
2.9	ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO	36
2.10	MÉTODO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	36
2.10.1	<i>Impedância</i>	37
2.10.2	<i>Cálculo da Impedância</i>	41
2.10.3	<i>Diagrama de Bode</i>	43
2.10.4	<i>Espectros de Impedância</i>	44
2.10.5	<i>Capacitância</i>	46
2.10.6	<i>Cálculo da espessura da camada de óxido</i>	47
2.10.7	<i>Arranjo Experimental</i>	47
2.11	LEI DE FARADAY.....	48
2.12	NIÓBIO.....	50
2.13	AÇO INOXIDÁVEL 316L.....	55

3 MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS E SOLUÇÕES	60
4.1.1. <i>Corpos de Prova</i>	60
4.1.2. <i>Preparação da Solução de NaCl 3,5%(p/v)</i>	63
4.1.3. <i>Preparação da solução de ácido sulfúrico</i>	63
4.2 ANODIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	64
4.3 ANÁLISE MICROSCÓPICA.....	66
4.4 MOLHABILIDADE	67
4.5 ENSAIO DE IMPEDÂNCIA.....	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1 ANODIZAÇÃO	71
5.1.1 <i>Nióbio</i>	71
5.1.2 <i>Aço Inoxidável 316L</i>	73
5.2. ÂNGULO DE CONTATO	76
5.3. MICROSCOPIA ÓTICA.....	77
5.3.1 <i>Nióbio</i>	77
5.3.2 <i>Aço Inoxidável 316L</i>	84
5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	90
5.4.1 <i>Nióbio</i>	90
5.4.2. <i>Aço Inoxidável 316L</i>	93
5.5 ESPESSURA CALCULADA PELA LEI DE FARADAY.....	97
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	100
6.1 CONCLUSÕES.....	100
6.2 RECOMENDAÇÕES.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Exemplo de uma corrosão onde ocorre deterioração do material	19
Figura 1-2 Exemplo de uma corrosão onde ocorre deterioração do meio	19
Figura 2-1 Exemplo de processo de corrosão química	21
Figura 2-2 Aspecto da gota salina vista de cima logo no início do ensaio (a), na distribuição primária, e um certo tempo depois (b), na distribuição secundária	22
Figura 2-3 Representação simbólica das transformações que ocorrem no interior da Gota Salina	23
Figura 2-4 Tabela Periódica, com destaque para os metais	24
Figura 2-5 Esquema ilustrado de uma ligação metálica, onde a carga positiva é o núcleo, enquanto as cargas negativas são os elétrons de valência, que não pertencem a um átomo específico	24
Figura 2-6 Esquema de corrosão eletroquímica	26
Figura 2-7 Representação esquemática de um íon metálico. Os componentes ovais representam as moléculas polares de água	26
Figura 2-8 Estrutura da dupla camada elétrica	28
Figura 2-9 Esquema de um processo de galvanoplastia	29
Figura 2-10 Ilustração esquemática da formação e liberação de gases de oxigênio, no anodo, e hidrogênio, no catodo, durante o processo de anodização	30
Figura 2-11 Fluxograma de etapas do processo de anodização	31
Figura 2-12 Comportamento dos íons no banho de anodização.	34
Figura 2-13 Representação esquemática de sinal de perturbação em um sistema e sua resposta	37
Figura 2-14 Capacitor Eletrolítico	37
Figura 2-15 Indutor	38
Figura 2-16 Resistores	38
Figura 2-17 Resposta senoidal de uma corrente alternada a um potencial.	39
Figura 2-18 Diagrama do vetor de fase para uma corrente alternada, $e = E \cdot \text{sen}(\omega t)$	40
Figura 2-19 Diagrama do vetor de fase mostrando a relação entre a corrente alternada e voltagem a uma frequência ω	40
Figura 2-20 Circuito elétrico equivalente a uma interface metal-eletrólito	41
Figura 2-21 Representação de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é representado pela figura 2-20	43
Figura 2-22 Representação de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é representado pela figura 2-20, considerando ângulo de fase e frequência	43
Figura 2-23 Formação das duas camadas de filme de óxido sobre a superfície metálica e circuito equivalente proposto para o modelo	44

Figura 2-24 Diagrama de Bode do nióbio para o circuito equivalente estudado por PAN	45
Figura 2-25 Arranjo experimental padrão para realização de medidas de impedância de correntes alternadas em sistemas eletroquímicos.	47
Figura 2-26 Cristal de pirocloro.	50
Figura 2-27 Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o sistema nióbio-água à 25°C.	52
Figura 2-28 Fórmula molecular do pentóxido de Nióbio.	53
Figura 2-29 Catálogo de cores do nióbio com aplicação de diferentes voltagens.	54
Figura 2-30 Barra de aço inoxidável 316L	55
Figura 2-31 Propriedades dos aços inoxidáveis da série 300	56
Figura 2-32 Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o sistema cromo-água à 25°C	58
Figura 3-1 Corpos de prova de nióbio (a) e de inox 316L (b) no experimento	60
Figura 3-2 Fonte de alimentação digital ICEL Manaus PS-6100	63
Figura 3-3 Esquema de montagem do processo de anodização feito na bancada	63
Figura 3-4 Esquema do processo de anodização realizado	64
Figura 3-5 Corpo de prova no Microscópio óptico Zeiss SmartZoom5	65
Figura 3-6 Microscópio Óptico Zeiss SmartZoom5	65
Figura 3-7 Goniômetro digital Ossila	66
Figura 3-8 Imagem captada pelo Goniômetro digital Ossila da gota formada na superfície do metal/óxido metálico analisado	66
Figura 3-9 Anel de silicone utilizado para vedar a área exposta da superfície metálica	67
Figura 3-10 Esquema de montagem do processo de espectroscopia de impedância eletroquímica	68
Figura 3-11 Potenciostato Metrohm Autolab	68
Figura 3-12 Esquema de montagem do processo de espectroscopia de impedância eletroquímica feito na bancada	69
Figura 4-1 Gráfico de Voltagem por tempo de anodização do nióbio a 10V por 300 segundos	70
Figura 4-2 Gráfico de densidade de corrente por tempo de anodização do nióbio a 10V por 300 segundos	71
Figura 4-3 Gráfico de Voltagem por tempo de anodização do nióbio a 30V por 300 segundos	71
Figura 4-4 Gráfico de densidade de corrente por tempo de anodização do nióbio a 30V por 300 segundos	72
Figura 4-5 Gráfico de Voltagem por tempo de anodização do aço inoxidável 316L a 10V por 300 segundos	73
Figura 4-6 Gráfico da densidade de corrente por tempo de anodização do aço inoxidável 316L a 10V por 300 segundos	73
Figura 4-7 Gráfico de Voltagem por tempo da anodização do aço inoxidável 316L a 30V por 300 segundos	74

Figura 4-8 Gráfico da densidade de corrente por tempo de anodização do aço inoxidável 316L a 30V por 300 segundos	74
Figura 4-9 Imagem do software Ossila para análise do ângulo de contato da gota de NaCl 3,5% sobre a superfície analisada	75
Figura 4-10 Microscopia óptica da superfície da amostra de Nióbio antes da anodização, com aumento de 500x	77
Figura 4-11 Microscopia óptica da superfície da amostra de Nióbio antes da anodização, com aumento de 1011x	78
Figura 4-12 Microscopia óptica da superfície da amostra de Nióbio anodizada a 10V, com aumento de 500x	79
Figura 4-13 Microscopia óptica da superfície da amostra de Nióbio anodizada a 10V, com aumento de 1011x	80
Figura 4-14 Microscopia óptica da superfície da amostra de Nióbio anodizada a 30V, com aumento de 500x	81
Figura 4-15 Microscopia óptica da superfície da amostra de Nióbio anodizada a 30V, com aumento de 1011x	82
Figura 4-16 Quadro comparativo das colorações obtidas com a anodização do Nióbio	82
Figura 4-17 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L antes da anodização, com aumento de 500x	83
Figura 4-18 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L antes da anodização, com aumento de 1011x	84
Figura 4-19 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L anodizado a 10V, com aumento de 500x	85
Figura 4-20 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L anodizado a 10V, com aumento de 1011x	86
Figura 4-21 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L anodizado a 30V, com aumento de 500x	87
Figura 4-22 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L anodizado a 30V, com aumento de 1011x	88
Figura 4-23 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para óxido de nióbio na condição não anodizada, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h	89
Figura 4-24 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para óxido de nióbio na condição de anodização a 10V, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h	90
Figura 4-25 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para óxido de nióbio na condição de anodização a 30V, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h	90
Figura 4-26 Gráfico de espessura da camada de óxido de nióbio formada para a amostra não anodizada ao longo do tempo determinada pela espectroscopia de impedância eletroquímica	91
Figura 4-27 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 316L na condição não anodizada, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h	92

Figura 4-28 Diagrama de Nyquist plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 316L na condição não anodizada, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h 93

Figura 4-29 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 316L na condição de anodização a 10V nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h 94

Figura 4-30 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 316L na condição de anodização a 30V nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h 94

Figura 4-31 Gráfico com as espessuras da camada de óxido de cromo obtidas para a amostra de aço inox 316L em cada condição ao longo do tempo (Determinada pela espectroscopia de impedância eletroquímica) 95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 Reserva e produção de nióbio no mundo entre 2014 e 2016	51
Tabela 2-2 Composição química dos aços inoxidáveis 316 e 316L	56
Tabela 2-3 Reserva e produção mundial de aço no mundo entre 2015 e 2016	57
Tabela 3-1 Condições experimentais dos ensaios de anodização	59
Tabela 3-2 Composição química, em porcentagem mássica, da amostra de aço inoxidável 316L disponibilizada pela APERAM South America	61
Tabela 3-3 Composição química, em porcentagem mássica, da amostra de nióbio metálico disponibilizada pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração	61
Tabela 3-4 Condições experimentais dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica	69
Tabela 4-1 Valores de ângulo de contato, do nióbio e aço inoxidável 316L, encontrados no goniômetro para cada condição de voltagem	75
Tabela 4-2 Valores das constantes utilizadas para o cálculo da espessura do óxido de nióbio e a massa de aço inoxidável 316L que sofreu ataque eletrolítico	96

1 INTRODUÇÃO

Esse capítulo apresenta as motivações ao estudo de comparação da anodização à baixa voltagem de nióbio e aço inoxidável 316L em solução de ácido sulfúrico, no qual visou-se avaliar experimentalmente o processo de formação de óxido nas superfícies metálicas dos materiais. Em seguida serão apresentados os objetivos do presente projeto, passando pelos objetivos gerais e específicos.

1.1 MOTIVAÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo de degradação do material, em geral metal, ou de suas propriedades devido à uma reação com o ambiente. Mesmo sem uma ação aparente, a corrosão pode alterar seus atributos e o material pode deixar de cumprir suas funções. (ROBERGE, 2008; KOCH et al., 2016)

No caso de indústrias, a corrosão pode gerar falhas na infraestrutura da planta e nas máquinas, causando acidentes, fatalidades, desligamentos não programados das plantas ou contaminação do meio ambiente. (ROBERGE, 2008) No setor petroquímico, por exemplo, devido às extremas condições de processo, e naturezas química dos produtos, uma eventual corrosão em tubulações pode causar danos irreparáveis aos operadores e ao meio ambiente (GROYSMAN, 2017).

Com isso, as fábricas investem em controle de corrosão, e estima-se que o valor global gasto é de US\$ 2.5 trilhões, equivalente à 3,4% do PIB global, e o saving obtido a partir desse investimento é de 15 a 35% do valor, equivalente a US\$ 625 bilhões (KOCH et al., 2016). Já no Brasil, o gasto com gerenciamento de ações corrosivas teve um gasto de R\$ 290 bilhões no ano de 2019, equivalente a 4% do PIB (BMS, 2020).

Devido a esse grande risco para a operação e oportunidades de redução de custo, as empresas integraram o gerenciamento de corrosão à estratégia e em seu sistema de organização (KOCH et al., 2016).

Estudos recentes mostram os esforços do desenvolvimento e criação de novos materiais para serem usados como eletrodos industriais. A necessidade do

reforço das estruturas metálicas utilizadas hoje em dia para resistir a corrosão leva a engenharia dos materiais a um novo caminho (WOLYNEC, 2003).

Fisicamente, a corrosão aquosa e a oxidação por alta temperatura são mecanismos eletroquímicos onde o metal se transforma em íons acompanhados por um elétron que será transferido. A resistência à corrosão pode ser medida através da resistência à polarização e é extremamente dependente da condição de superfície. Logo, quando há a presença de um filme de óxido, a corrosão é basicamente impedida, pois o óxido forma uma proteção ao metal (GENTIL, 2022).

As técnicas de proteção à corrosão incluem anodização, passivação química ou através de revestimento polimérico. E dentre estes métodos, a anodização é considerada um dos melhores (WOLYNEC, 2003).

A anodização é um processo eletroquímico que converte a superfície de alguns metais em uma superfície anodicamente oxidada resistente à corrosão. A estrutura anódica é originada do metal origem e é composta inteiramente do óxido deste metal. O óxido está totalmente integrado à estrutura do metal, não podendo lascas ou descascar sem ação física.

A anodização é realizada imergindo o metal em um banho eletrólito ácido, passando uma corrente elétrica pelo meio. Um catodo é montado no interior do tanque de anodização. O metal atua como um catodo, dessa forma os íons de oxigênio do eletrólito são liberados para se combinar ao átomo do metal na superfície da peça que está sendo anodizada. A anodização, portanto, é um processo de oxidação altamente controlado, consiste na indução de um fenômeno, que já ocorre naturalmente (AAC, “s.d.”).

A anodização, em geral, melhora a performance do metal, aumenta a durabilidade, estabilidade de cor, fácil manutenção, estética, custo e segurança do ambiente de trabalho. Além disso, ambientalmente, a anodização é um processo à base de água, sem utilização de componentes orgânicos voláteis, solventes tóxicos ou resinas. Outras pesquisas vêm sendo desenvolvidas para proteção para superfícies metálicas no Laboratório de Corrosão da Escola de Química da UFRJ (AAC, “s.d.”).

O nióbio, e suas ligas metálicas, são considerados materiais estratégicos para indústrias por suas propriedades de resistência à corrosão e à altas

temperaturas, podendo ser utilizado em condições extremas de processos industriais, onde outros metais não são capazes. Por isso, é um metal utilizado para garantir proteção a tubos, tanques e reatores (GRAHAM et al, 2006).

O aço inoxidável é amplamente utilizado na indústria devido às suas propriedades mecânicas, como é um material que resiste melhor à corrosão, se comparado aos demais aços, este é muito procurado quando essa característica se faz necessária, como por exemplo na área alimentícia ou então na medicina, e, para fabricação de peças que serão utilizadas em ambientes potencialmente corrosivos.

Devido a estas oportunidades com estes desenvolvimentos deste trabalho tem o interesse de estudar o comportamento da oxidação do nióbio e do aço inoxidável 316L.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é realizar estudos sobre o filme de óxido formado na superfície dos materiais pelo processo de anodização do Nióbio e do Aço inox 316L em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L e, a partir de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, calcular a espessura da camada de óxido formada, realizando um comparativo dos resultados encontrados experimentalmente, com a literatura, através da Lei de Faraday. Além disso, caracterizar a superfície pelo teste de molhabilidade e análises microscópicas. Serão estudados três cenários, peça não anodizada, peça anodizada a 10V e peça anodizada a 30V.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Anodizar amostras de Nióbio e Aço inox 316L com 30V;
- Anodizar amostras de Nióbio e Aço inox 316L com 10V;
- Através do teste de molhabilidade, definir o ângulo de contato de duas amostras de Nióbio e Aço inox 316L para as três condições;
- Realizar a análise microscópica das amostras com aumento de 500x e 1011x;

- Determinar experimentalmente os valores de impedância e ângulos de fase para as três condições do experimento nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h;
- Através de dados teóricos e dos valores experimentais, calcular a espessura da camada anodizada nos três cenários, por Faraday e pelos valores encontrados na espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Comparar a espessura da camada de óxido encontrada a partir dos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica e pelo cálculo através da Lei de Faraday, nos três cenários.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CORROSÃO

Há muito tempo o homem lida com o problema da corrosão, mas o termo 'corrosão' só começou a ser utilizado no final do século 17, para descrever reações entre os metais e o ambiente, entre o período da alquimia e da química, e esse fenômeno pode ser definido como a interação entre o material, geralmente metal, e o meio externo que resulta na deterioração deste material (Figura 1-1) e do meio (Figura 1-2) (GROYSMAN, 2010).

Figura 1-1 Exemplo de uma corrosão onde ocorre deterioração do material.



Figura 1-2 Exemplo de uma corrosão onde ocorre deterioração do meio.



Os problemas de corrosão aparecem em várias atividades, como na indústria química, petroquímica, naval, construção civil, nos sistemas de telecomunicações, na odontologia (no manuseio de próteses) e até em obras de arte, como esculturas (GENTIL, 2022).

As perdas envolvendo a corrosão podem ser diretas, como custos de troca de peças ou equipamentos, ou indiretas, como custos de manutenção para evitar a corrosão ou minimizá-la. Estima-se que, em 2009, os custos gerados pela corrosão no Brasil sejam por volta de R\$ 30 bilhões. Já em 2019, os custos

gerados por corrosão representam 3,5% do PIB, que representa aproximadamente R\$ 249 bilhões (GENTIL, 2022; RIEDER *et al*, 2009).

Além de problemas operacionais que geram rompimentos de tubulações, e comprometem a segurança do operador, a qualidade de água potável também pode ser comprometida pela geração de resíduos metálicos originados do efeito corrosivo, provocando problemas de saúde na população (Li *et al*, 2018).

Sendo Frauches-Santos (2013), a corrosão envolvendo metais considera uma gama de mecanismos que podem ser reunidos em quatro grupos:

- Corrosão em meios aquosos (90%).
- Oxidação e corrosão à quente (8%).
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%).
- Corrosão por metais líquidos (0,2%).

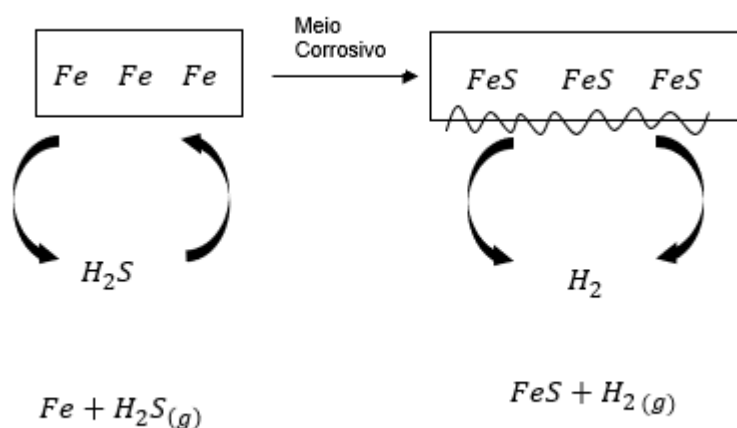
Logo, estudos relacionados ao processo corrosivo vêm crescendo bastante, buscando identificar as origens da corrosão e minimizar seus efeitos. O conhecimento dos mecanismos de corrosão auxilia no controle dessas reações indesejadas, e os principais encontrados na literatura são o mecanismo químico e eletroquímico (FRAUCHES-SANTOS *et al*, 2013).

2.2. MECANISMOS DE CORROSÃO QUÍMICA

A corrosão química é determinada por um ataque de um agente químico sobre um material. Neste tipo de mecanismo não há transferência de elétrons ou cargas entre as espécies, sem geração de uma corrente elétrica. Este mecanismo consiste em uma reação química, com geração de um produto proveniente da corrosão na superfície do material. As condições para este tipo de mecanismo ocorrer, geralmente, são bem adversas, citamos como um dos exemplos, a corrosão à altas temperaturas, o tipo de corrosão que ocorre em fornos e caldeiras (FRAUCHES-SANTOS *et al*, 2013).

O esquema abaixo mostra um exemplo de uma chapa de ferro reagindo com sulfeto de hidrogênio em duas etapas, a primeira de adsorção do gás na superfície da chapa, e uma segunda etapa de ataque do gás adsorvido, formando o sulfeto ferroso (FeS).

Figura 2-1 Exemplo de processo de corrosão química.



Fonte: Adaptado de FRAUCHES-SANTOS et al, 2013.

2.3. MECANISMOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA

A corrosão eletroquímica ao contrário da química, não é um mecanismo que ocorre em condições adversas, ela acontece de forma espontânea, quando o metal ou a liga entram em contato com um eletrólito, onde ocorrem reações de oxidação-redução, reações anódicas e catódicas, tendo como resultado a deterioração do material. (FRAUCHES-SANTOS *et al*, 2013).

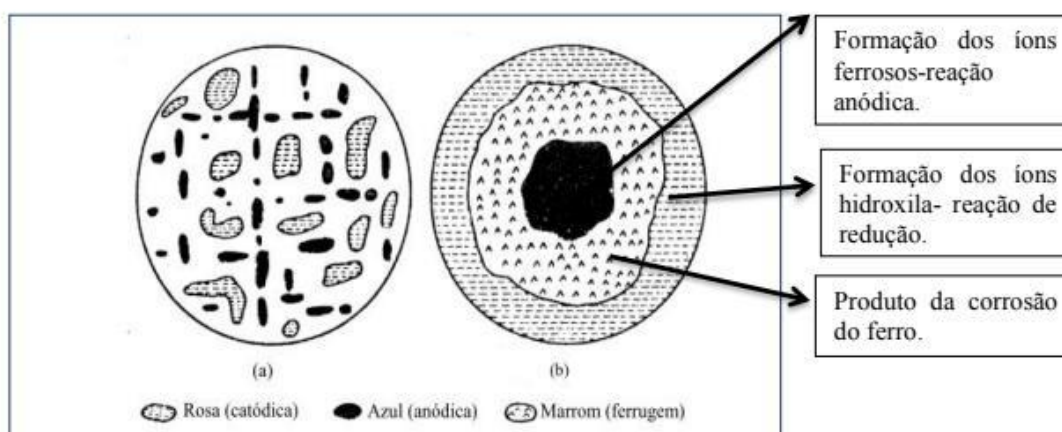
O fenômeno oxidação-redução, em termos de elétrons, é uma reação química onde há perda e ganho de elétrons, ou seja, sempre há oxidação, perda de elétrons de um átomo, caracterizando uma reação anódica, onde há a produção de elétrons como resultante, e a redução, ganho de elétrons de um átomo, caracterizando uma reação catódica, onde há o consumo de elétrons. (WOLYNEC, 2003); GENTIL, 2022).

Portanto, esse tipo de corrosão ocorre quando envolve a transferência de elétrons e passagem de uma corrente elétrica. Com isso, consegue-se concluir que esse processo somente é possível em materiais eletricamente condutores, como é o caso dos metais (WOLYNEC, 2003).

Esse processo foi explicado através da experiência clássica proposta por Evans, em 1926. Onde, em uma chapa de aço polida, é colocada uma solução de cloreto de sódio contendo os indicadores ferrocianeto de potássio (para íons

Ferro) e fenolftaleína (para OH^-). Observa-se, como demonstrado na Figura 2-2 (a), que as duas áreas são distribuídas aleatoriamente e de cores distintas, rosa e azul, a primeira onde está ocorrendo a reação catódica com a produção de íons hidroxila e a segunda devido à presença de íons de ferro e a produção de ferricianeto ferroso. Após algum tempo, conforme demonstrado na Figura 2-2 (b), surge uma região central azul, onde o ferro está passando para a solução, e uma região periférica rosa, sendo esta a região onde o oxigênio tem mais acesso (WARTHA et al, 2011).

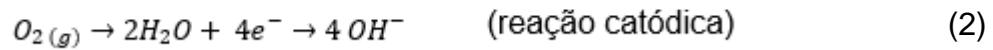
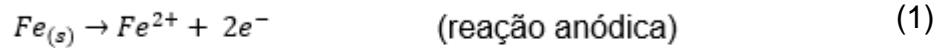
Figura 2-2 Aspecto da gota salina vista de cima logo no início do ensaio (a), na distribuição primária, e um certo tempo depois (b), na distribuição secundária.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

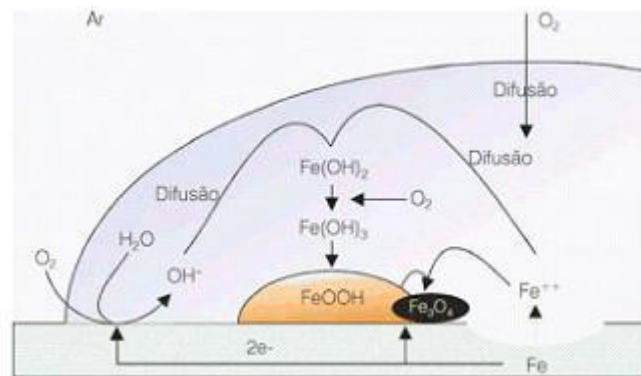
A conclusão desse experimento é que o surgimento da cor azul, onde o ferricianeto de potássio ficou essa coloração devido a presença dos íons ferrosos, surge devido à oxidação do ferro, conforme a equação química: E a região rosa refere-se ao surgimento de íons hidroxilas, a partir da redução do oxigênio dissolvido na gota (WOLYNEC, 2003).

Ambas as reações ocorrem simultaneamente e podem ser representadas abaixo:



E o mecanismo de ação na gota é dado por:

Figura 2-3 Representação simbólica das transformações que ocorrem no interior da Gota Salina.



Fonte: WARTHA et al, 2011.

Portanto, esse processo representa a decomposição de uma barra metálica, em solução aquosa, ocasionada por uma interação eletroquímica com o eletrólito.

2.4. CORROSÃO EM METAIS

O processo de corrosão metálica é considerado na química como uma reação química heterogênea ou eletroquímica, que ocorre, em geral, na interface entre o metal e o meio corrosivo, ou seja, na sua superfície (GENTIL, 2022).

Os metais respondem a um específico estímulo do ambiente externo. Esse estímulo gera uma resposta e determina a natureza da deterioração de um material. Eles são os elementos que mais sofrem com esse tipo de ação, porque tem uma forte tendência de perder elétrons para elementos não-metais, sendo

eles três quartos dos elementos conhecidos da tabela periódica (Figura 2-4) (GROYSMAN, 2010).

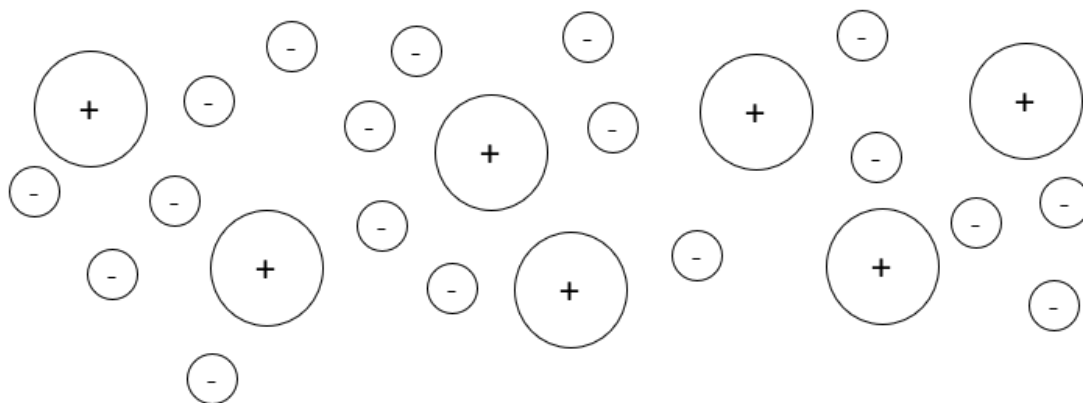
Figura 2-4 Tabela Periódica, com destaque para os metais.

1 H 1.01																	2 He 4.00	
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 107.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-70	71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222.01)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-102	103 Lr (262)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (264)	108 Hs (265)	109 Mt (268)	110 Uun (269)	111 Uuu (272)	112 Uub (277)	113 Uut (277)	114 Uuq (289)	115 Uup (289)	116 Uuh (289)	117 Uus (293)	118 Uuo (293)
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.63	66 Dy 162.5	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04					
89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)					

Fonte: Adaptado de LEVINE, 2009.

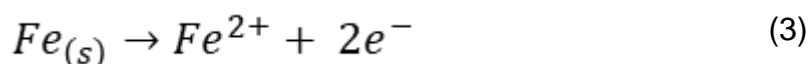
Esses elementos são caracterizados por sua alta condutividade térmica e elétrica, ductilidade e maleabilidade. Tendo seu estado físico como sólido, à temperatura ambiente, em sua maioria. Essas propriedades podem ser explicadas pela ligação metálica, um tipo de ligação química existente apenas em metais e em suas ligas (Figura 2-5).

Figura 2-5 Esquema ilustrado de uma ligação metálica, onde a carga positiva é o núcleo, enquanto as cargas negativas são os elétrons de valência, que não pertencem a um átomo específico.



Fonte: Adaptado de GROYSMAN, 2010.

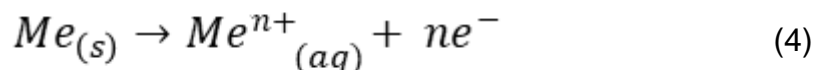
Quando dois átomos metálicos idênticos se ligam, a ligação entre eles é realizada por meio de elétrons “coletivizados”, que não pertencem especificamente a nenhuma dos dois átomos. Sendo assim, possuem uma grande tendência a perder elétrons na presença de elementos não metais, em condições particulares, e como resultado, são oxidados. É o caso do Ferro (Fe) que torna Fe^{2+} , disponibilizando dois elétrons ao meio:



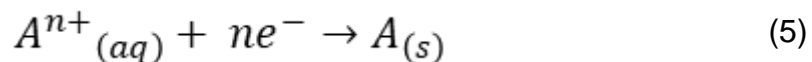
Porém, esse processo, não pode ocorrer sem outra molécula ou átomo capaz de obter os elétrons liberados na reação descrita acima, o parceiro mais comum dessa reação é um átomo não metal, identificados na Figura 2-4 (GROYSMAN, 2010).

Quando os metais liberam o elétron, eles se oxidam e corroem. Logo, a corrosão é um processo de oxidação química.

Em uma chapa metálica, quando um metal (M) entra em contato com uma solução aquosa, naturalmente, elas chegam ao equilíbrio (Adaptado de WOLYNEC, 2003):

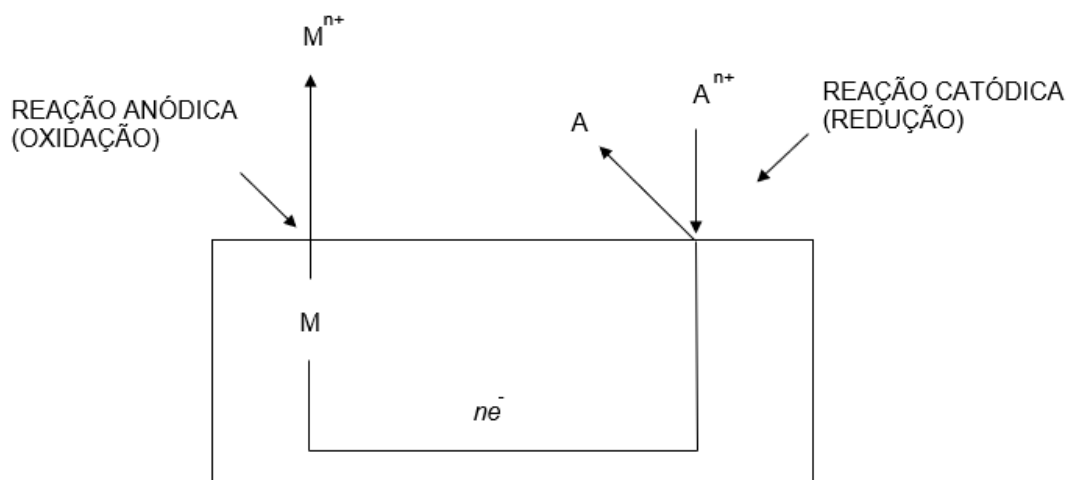


Esses elétrons gerados na reação migram pela superfície do metal até que seja consumida pelos íons da solução. Ocorrendo a seguinte reação:



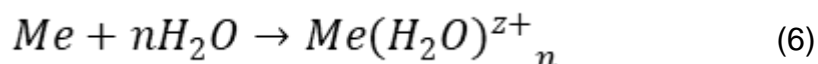
Essa reação causa o desbalanceamento da primeira, o que faz com que ela seja direcionada para a produção de elétrons, provocando assim a decomposição do metal na superfície da barra.

Figura 2-6 Esquema de corrosão eletroquímica.



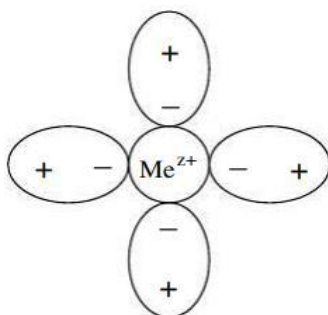
Fonte: Adaptado de STANSBURY; BUCHANAN, 2000.

Tendo a água como exemplo, a dissolução do material é representada da seguinte forma:



Isto se deve ao fato de as moléculas de água possuírem o centro de gravidade das cargas positivas distinto do das cargas negativas, ou seja, a água é uma molécula polar. Com isso, as moléculas acabam se agregando ao íon metálico, e as forças de campo criadas por ele. O íon é um agregado do metal e das moléculas de água em seu entorno, como ilustrado na figura abaixo (WOLYNEC, 2003):

Figura 2-7 Representação esquemática de um íon metálico. Os componentes ovais representam as moléculas polares de água.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

2.5. CORROSÃO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Tem-se uma multiplicidade de mecanismos de ação corrosiva, porém o mecanismo de corrosão em meios aquosos representa aproximadamente 90% dos casos existentes. E isso ocorre devido a esse fenômeno ocorrer no próprio meio, que tem água como solvente. (GENTIL, 2022).

A imersão de uma barra de metal, denominado eletrodo, em uma solução eletrolítica, ou seja, que contém íons livres, possibilitando assim uma condução de corrente elétrica, é um exemplo de corrosão em solução aquosa (GENTIL, 2022).

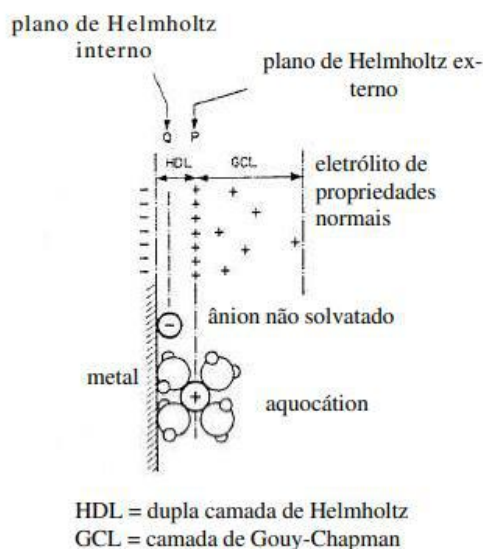
Essa imersão determina uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida, que por sua natureza química e elétrica, é determinada pela diferença de potencial eletroquímico. Esse fenômeno é resultado da reorientação dos íons e dipolos existentes em solução na interface (GRAHAME, 1947; GENTIL, 2022).

O metal mergulhado na solução se dissocia, formando os íons dentro da solução, com seus respectivos elétrons. Esses elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico no interior da solução. Isso faz com que os íons carregados positivamente tendem a ficar na vizinhança da interface do metal com a solução. Após isso, o sistema entra em equilíbrio, caracterizado pela formação de uma chamada dupla camada. A representação dessa estrutura é indicada na Figura 2-8 (WOLYNEC, 2003).

Nesta configuração, encontra-se a presença da dupla camada de Helmholtz, que se assemelha à um condensador elétrico, e de uma camada de difusão, conhecida como camada de Gouy-Chapman, onde os íons estão espalhados. O plano P, espaço saturado de íons metálicos é chamado de plano de Helmholtz externo, enquanto no plano Q, formado por íons não solvatados ou parcialmente solvatados, é definido como plano de Helmholtz interno (WOLYNEC, 2003).

A estrutura desta dupla camada depende de vários fatores como agitação da solução, outros íons presentes na solução e suas quantidades, entre outros (WOLYNEC, 2003).

Figura 2-8 Estrutura da dupla camada elétrica.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

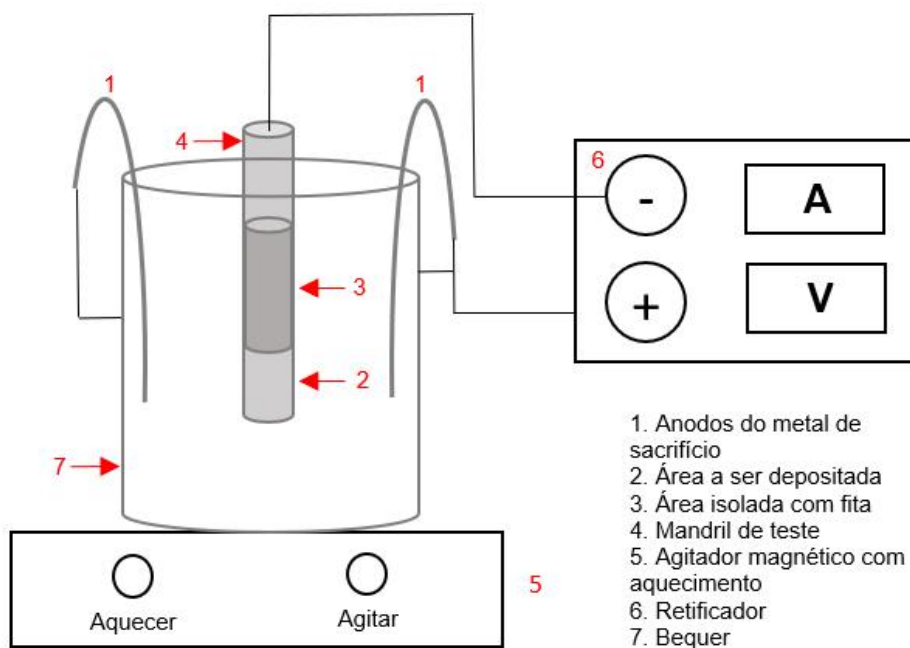
2.6. TÉCNICAS DE PREVENÇÃO DE CORROSÃO

Existem diversas técnicas de proteção anticorrosiva com o intuito de aumentar a vida útil do material, e impedir, ou minimizar, ações de agentes corrosivos. Elas envolvem, em geral, a passivação ou polarização do material, revestimentos, inibidores de corrosão, técnicas de modificação do meio e a proteção catódica e anódica (FRAUCHES-SANTOS et al, 2013).

A galvanoplastia é o conjunto de técnicas que consistem no revestimento da superfície metálica por um outro metal, com o intuito de criar um revestimento e proteção para o metal original. Ele pode ser um metal nobre, com mais resistência à corrosão, ou um metal com maior potencial de oxidação, que atua como um metal de sacrifício. Existem diversos metais utilizados neste processo como o níquel, ouro, cromo e zinco.

O processo de galvanoplastia é uma reação eletrolítica onde a peça a ser oxidada é ligada ao anodo, após sofrer oxidação, liberando íons que serão reduzidos no catodo, revestindo o eletrodo.

Figura 2-9 Esquema de um processo de galvanoplastia.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2016.

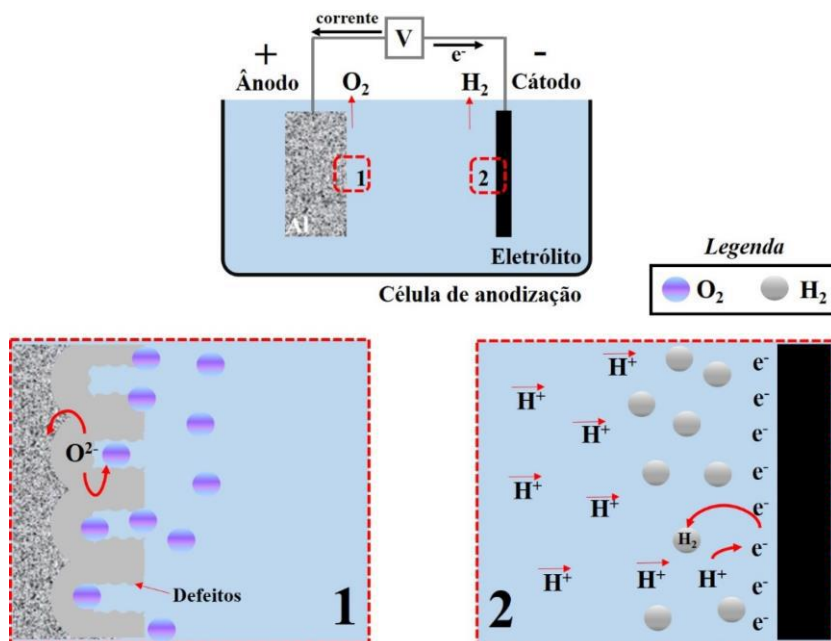
2.7. ANODIZAÇÃO

A técnica de anodização, ou proteção anódica, baseia-se na formação de uma película protetora de óxido do metal base, a partir da aplicação de uma corrente elétrica externa, ocasionando a polarização e possibilitando a passivação do metal (FRAUCHES-SANTOS et al, 2013).

A anodização também se enquadra em um processo eletrolítico, mas ao contrário da galvanoplastia, ele provoca a oxidação do metal base. Através de um controle dos parâmetros eletroquímicos, força-se a formação de uma superfície de óxido metálico, lhe conferindo resistência contra a corrosão (GENTIL, 2022).

A peça é ligada ao anodo, que sofre oxidação, liberando íons, e na presença de oxigênio no meio, reagem na própria superfície do anodo, e são depositados no mesmo. Já no catodo, o hidrogênio será reduzido, fechando o circuito do sistema (GENTIL, 2022).

Figura 2-10 Ilustração esquemática da formação e liberação de gases de oxigênio, no anodo, e hidrogênio, no catodo, durante o processo de anodização.



Fonte: ARAUJO *et al*, 2021.

Como falado anteriormente, no capítulo 2.4, os metais têm uma tendência de sofrer oxidações espontâneas, quando em contato com um elemento não metálico, isso gera a formação de um óxido metálico, uma substância inorgânica que possui características diferentes do metal original. E para alguns metais, a formação desse óxido pode ser considerada algo benéfico, sendo uma ótima técnica para aumento da vida útil de equipamentos feitos à base de metal (GROYSMAN, 2010).

A anodização é uma técnica empregada com muito sucesso para metais e ligas, tendo seu maior emprego é para meios agressivos, já que ela não só proporciona a formação da película protetora, mas a estabilidade dessa película (FRAUCHES-SANTOS *et al*, 2013).

O que torna essa técnica bastante atrativa para o mercado, em comparação às outras, é a qualidade do acabamento da superfície, que pode ser utilizado em aplicações arquitetônicas e decorativas, além do uso padrão de adquirento de resistência à corrosão (WERNICK, 1987).

Além disso, o revestimento anódico proporciona outros benefícios:

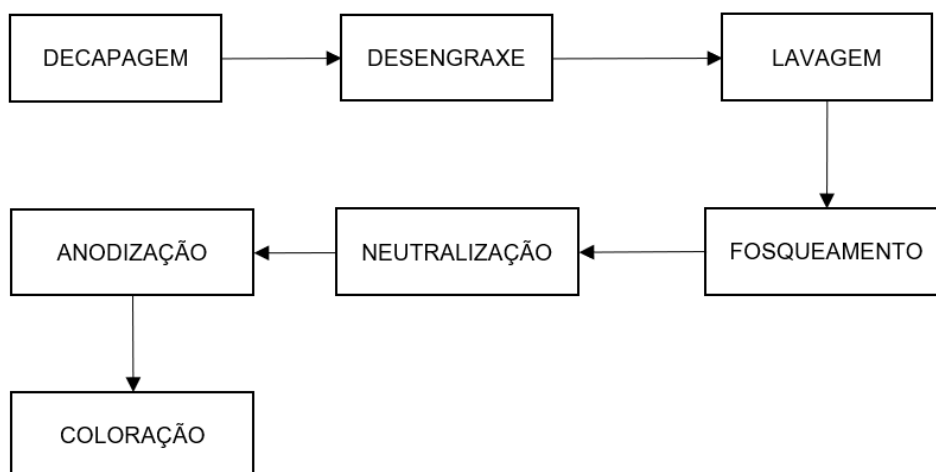
- Durabilidade dos produtos anodizados, já que aumenta o tempo de vida útil;

- Estabilidade da coloração, já que a camada anódica é estável aos raios ultravioletas, além de ser resistente à umidade e ambientes salinos, mantendo a tonalidade inicial por um grande período;
- Melhora a estética, já que a anodização oferece uma gama de polimentos e colorações, mantendo o aspecto metálico da peça.

2.8. ETAPAS DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO

O processo em si é composto por algumas etapas (Figura 2-11), que correspondem aos múltiplos tratamentos que o metal precisa passar.

Figura 2-11 Fluxograma de etapas do processo de anodização.



Fonte: Adaptado de POYNER, 1987; MENEGHESSO, 2006.

2.8.1. Decapagem

Durante o processo de anodização, a transferência de elétrons entre a peça do metal e a fonte de corrente é realizada por gancheras, materiais normalmente feitos de ligas metálicas, que são fixados à peça que será anodizada. Com isso, estas gancheras acabam perdendo sua capacidade condutiva por serem anodizadas junto com a peça alvo, já que os óxidos metálicos possuem alta resistividade (POYNER, 1987).

O processo de decapagem é realizado antes do procedimento ser iniciado, para otimizar a anodização, removendo a camada de óxido formada nas gancheras e promovendo uma melhor condução durante o processo (MENEGHESSO, 2006).

2.8.2. Desengraxe e Lavagem

Esta etapa tem o objetivo de remover substâncias orgânicas da superfície da peça, tais como óleos, gorduras e sujeira, além da remoção de filmes de óxidos formados. O processo de desengraxe pode ser realizado através de um banho ácido, alcalino ou utilizando solventes (MENEGHESSO, 2006).

No banho ácido, ocorre a dissolução da camada de óxido, impurezas e desengorduramento da superfície através de aditivos com poder umectante. Já o banho alcalino, à base de carbonatos, silicatos e fosfatos, com adição de agente umectantes, sendo o tipo de desengraxe mais utilizado, pois possui uma alta eficiência e não compromete o metal base. Os solventes orgânicos são pouco utilizados, pois não removem impurezas metálicas superficiais, e possui uma condição restrita de operação, já que os componentes são voláteis, tendo que ser manuseados em tanques fechados (MENEGHESSO, 2006).

Após o desengraxe, é feita uma lavagem com o objetivo de garantir a ausência de resíduos na superfície do metal que podem comprometer a eficiência do processo de anodização (MENEGHESSO, 2006).

2.8.3. Fosqueamento e Abrilhantamento

O fosqueamento e abrlhantamento tem finalidade estética, resultando na redução ou no aumento do brilho natural da peça, dependendo da utilização desejada (MENEGHESSO, 2006).

O fosqueamento é um banho composto de solução NaOH, com o objetivo principal de reduzir o brilho da peça, resultando em um aspecto de coloração fosco para a peça (MENEGHESSO, 2006).

O abrlhantamento é um banho composto de ácidos, catalisados por sais de metais pesados, com o objetivo de aumentar o brilho natural da peça metálica.

Após o processo, há a formação de uma fina camada de óxido que deve ser retirada com ácido nítrico, que auxilia também na remoção dos catalisadores na superfície, deixando a peça pronta para o tanque de anodização (MENEGHESSO, 2006).

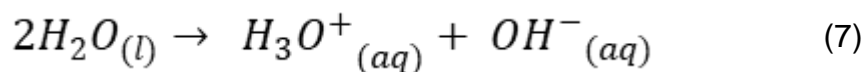
2.8.4. Neutralização

No processo de desengraxe e fosqueamento pode-se ter a formação de substâncias básicas, que são depositadas na peça. Para remoção desses materiais e garantir a pureza da peça metálica, se utiliza o processo de neutralização em banho de ácido nítrico (MENEGHESSO, 2006).

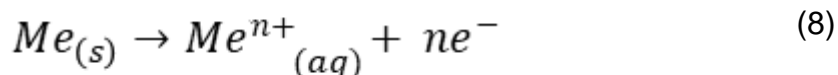
2.8.5. Tanque de Anodização

O tanque de anodização é um recipiente contendo solução aquosa e um ácido que contém oxigênio, como por exemplo o ácido sulfúrico. Tratando-se de um processo eletrolítico, o tanque é acoplado à uma fonte de corrente, onde o polo positivo, anodo, é conectado na peça que será anodizada, e o negativo, catodo, à um eletrodo resistente ao banho ácido, podendo ser chumbo, níquel, aço inoxidável ou alumínio (MENEGHESSO, 2006).

Neste circuito fechado, ocorre a hidrólise do ácido, liberando o oxigênio que será usado na formação da camada de óxido pela reação:

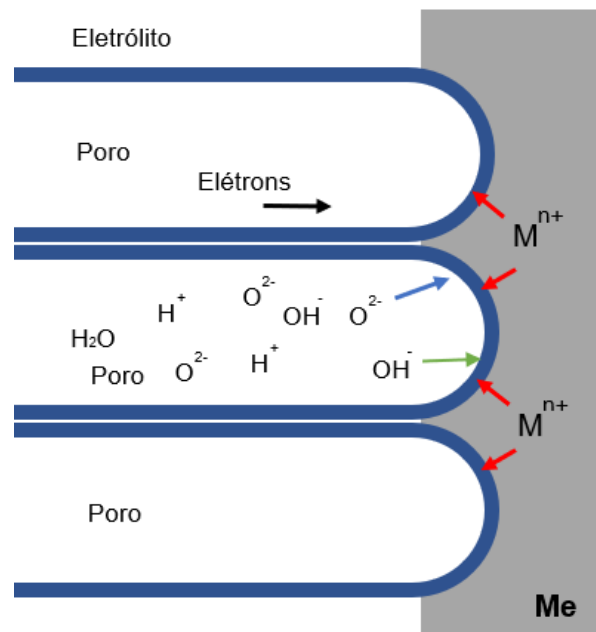


Já que se utilizou uma fonte de elétrons contínua, ela captura os elétrons do anodo, resultando na oxidação do metal base



Após isso, há a difusão dos íons do metal para a solução, ao mesmo tempo que ocorrem as difusões dos ânions oxigenados na direção da superfície do metal base, resultando assim formação do óxido metálico e o crescimento da camada de anodização.

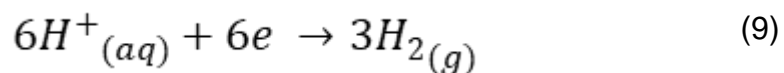
Figura 2-12 Comportamento dos íons no banho de anodização.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2016.

A reação de anodização libera calor, logo é categorizada como uma reação exotérmica. Essa condição intensifica o ataque do ácido em solução à superfície do metal, provocando uma dissociação dessa camada de óxido formado. Logo, é necessário um sistema de refrigeração ao banho para garantir uma temperatura ótima de processo (MENEGHESSO, 2006).

Já no cátodo, há a formação do gás hidrogênio, resultado da reação de redução dos íons de hidrogênio do ácido e da água, fechando o circuito do sistema:



2.8.6. Coloração

Quando solicitado, os revestimentos de óxidos criados na anodização podem ser coloridos por diferentes tipos de técnicas, para garantir um aspecto desejado. Essa possibilidade se dá à alta porosidade da camada anodizada, permitindo métodos de coloração semelhantes às fibras têxteis (BIESTEK, 1976). Dentre os métodos mais usados tem-se:

- Coloração por Impregnação: Devido à sua porosidade, a camada de óxido possui uma capacidade de absorção, e neste tipo de coloração utilizam-se compostos orgânicos ou inorgânicos, que aderem aos poros da camada anódica, colorindo o metal (ABTS, 1988).
- Coloração Eletrolítica: Neste tipo de coloração, aplica-se uma corrente na peça anodizada, em solução ácida e sais metálicos, que faz com que os íons metálicos sejam atraídos para o fundo dos poros, precipitando e colorindo o metal. Essa coloração varia com o tempo de imersão, a intensidade da corrente e a quantidade de sais em solução (ABTS, 1988).
- Coloração Integral: Isso ocorre quando a própria formação do óxido gera uma cor característica, dependendo da composição da liga metal utilizada (ABTS, 1988). Nestes casos, a formação do óxido na superfície metálica de anodização pode ser observada pela mudança da coloração, sem envolvimento de nenhuma técnica de coloração, e sendo variável conforme a tensão aplicada pela fonte do processo.

É importante ressaltar que no caso de alguns metais como nióbio e titânio, quando anodizados, eles adquirem uma coloração sem a necessidade da adição de pigmentos. Esta coloração que o metal adquire durante a anodização irá depender da voltagem aplicada durante o processo. A mudança de coloração é explicada pela formação da camada de óxido sobre a superfície do metal (MARANHÃO, 1997).

O fenômeno chamado de eletrocromismo ocorre quando há alteração de propriedades ópticas de um determinado material quando este é aplicado a um campo elétrico. A mudança de cor está relacionada à uma reação eletroquímica, onde há incorporação de íons móveis, vindos do eletrólito, em sítios vazios da rede hospedeira, e, simultaneamente, uma acomodação de elétrons no material (MARANHÃO, 1997).

2.9 ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO

O crescimento do filme de óxido formado, viabilizado pela migração dos íons metálicos pela camada do mesmo e pela reação com os íons da solução presentes na interface, depende das condições do sistema.

A espessura deste filme pode ser calculada de diferentes formas. Neste trabalho se utilizará de uma técnica empírica, através de um cálculo teórico utilizando a lei de Faraday e um cálculo através de parâmetros obtidos experimentalmente com espectros de impedância eletroquímica.

2.10 MÉTODO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Por ser o ramo da química que integra efeitos elétricos e químicas, a eletroquímica parte deste campo para estudar mudanças químicas causadas pela passagem de uma corrente elétrica e pela produção de uma corrente elétrica através de uma reação química (BARD, 2001).

O método de Impedância Eletroquímica é uma técnica que permite o estudo de sistemas eletroquímicos em diferentes condições, além de informações relacionadas a propriedades do filme metálico formado no processo de anodização (ASTM, 2018).

A técnica de impedância consiste na aplicação de uma perturbação ou estímulo elétrico ao sistema que está sendo estudado e observação da resposta a este estímulo (BARD, 2001).

Figura 2-13 Representação esquemática de sinal de perturbação em um sistema e sua resposta.



Fonte: Adaptado de CORDEIRO, 2013.

Este método apresenta diversas vantagens em comparação aos métodos tradicionais, de corrente contínua, como por exemplo estabilidade das propriedades do eletrodo, operações com baixas condutividade, e podendo determinar a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada em uma mesma leitura (WOLYNEC, 2003).

2.10.1 Impedância

A impedância de um circuito elétrico é a medida que opõe o sinal elétrico, potencial ou corrente. Sendo a combinação dos elementos existentes de um circuito, como resistor, capacitor e indutor. O capacitor (Figura 2-14) é um componente que armazena a energia em um campo elétrico; o indutor (Figura 2-15) é um dispositivo passivo que armazena energia na forma de um campo magnético, e o resistor (Figura 2-16) que é um dispositivo elétrico com finalidade de transformar energia elétrica em energia térmica. (MONTEMOR, 2003; WOLYNEC, 2003).

Figura 2-14 Capacitor Eletrolítico.



Figura 2-15 Indutor.

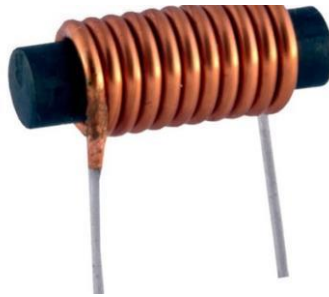


Figura 2-16 Resistores.



A técnica de impedância tem o fundamento da aplicação de correntes alternadas, ao invés de contínuas, com diferentes valores de frequência e a corrente pode ser determinada por uma analogia à lei de Ohm (MONTEMOR, 2003).

A lei de Ohm que relaciona o caso clássico de um circuito elétrico, relacionando a resistência elétrica (R), corrente (I) e potencial elétrico (E) de um circuito, é dada pela seguinte equação:

$$R = \frac{E}{I} \quad (10)$$

Os valores de potencial são medidos em Volts (V), a corrente em amperes (A) e a resistência em ohms (Ω). E em circuitos de corrente alternada, por possuírem comportamentos mais complexos que em resistores ideais, não se

pode utilizar a Lei de Ohm, mas uma equação análoga a ela, definida toda a habilidade de resistir à corrente elétrica como impedância.

$$E(t) = Z.I(t) \quad (11)$$

Sendo a Impedância (Z) medida em ohms, e o potencial elétrico variando com o tempo de acordo com a seguinte equação:

$$E(t) = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (12)$$

Onde:

- E_0 é a amplitude do sinal;
- ω é a velocidade angular.

Onde ω é a velocidade angular, que pode ser representada por $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, expressa geralmente em Hertz (Hz).

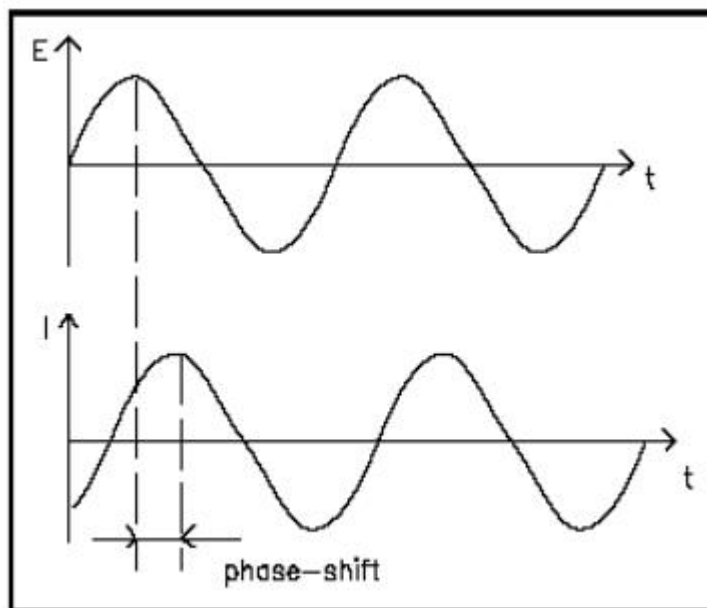
No caso acima, a resposta de corrente pode ser representada pela seguinte equação:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (13)$$

A relação dos dois vetores à mesma frequência se mantém constante enquanto eles rotacionam, logo, o ângulo de fase também se mantém constante.

Uma voltagem senoidal pode ser expressa pelo seguinte diagrama:

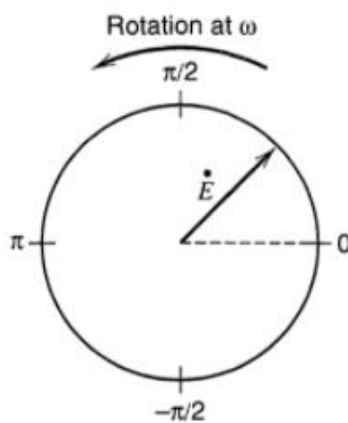
Figura 2-17 Resposta senoidal de uma corrente alternada a um potencial.



Fonte: BARD, 1947.

É conveniente pensar na voltagem como um vetor rotatório, ou um vetor de fase, como representado na figura abaixo:

Figura 2-18 Diagrama do vetor de fase para uma corrente alternada, $e = E \cdot \text{sen}(\omega t)$.



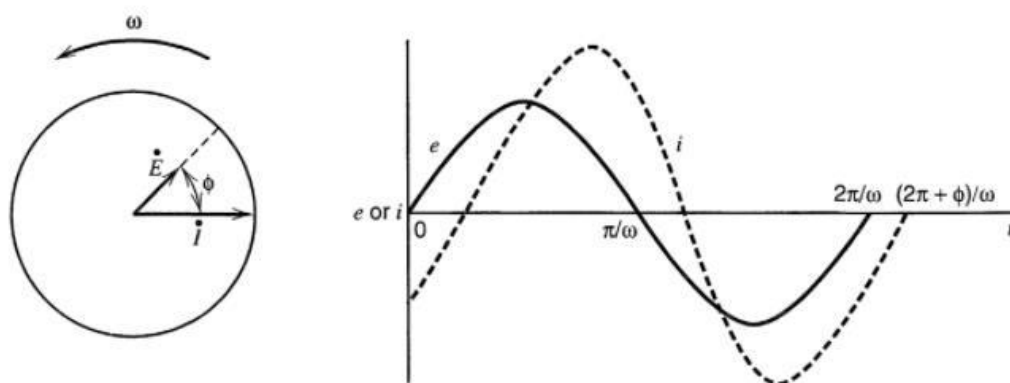
Fonte: BARD, 1947.

Onde raio é a amplitude “E” e a frequência de rotação é ω .

Em circuitos de correntes alternadas, busca-se relacionar dois sinais senoidais, a corrente e a voltagem. Cada um deles é representado por um vetor de fase diferente, que rotaciona na mesma frequência. Logo, eles não estarão

separados em fase, mas o vetor estará separado por um ângulo de fase, determinado por Φ . O ângulo de fase é a defasagem da corrente com relação ao potencial, também conhecida como ângulo de fase. O gráfico abaixo mostra uma oscilação senoidal do potencial, onde há também uma resposta senoidal da corrente para mesma frequência, porém com fases diferentes (BARD, 2001).

Figura 2-19 Diagrama do vetor de fase mostrando a relação entre a corrente alternada e a voltagem a uma frequência ω .



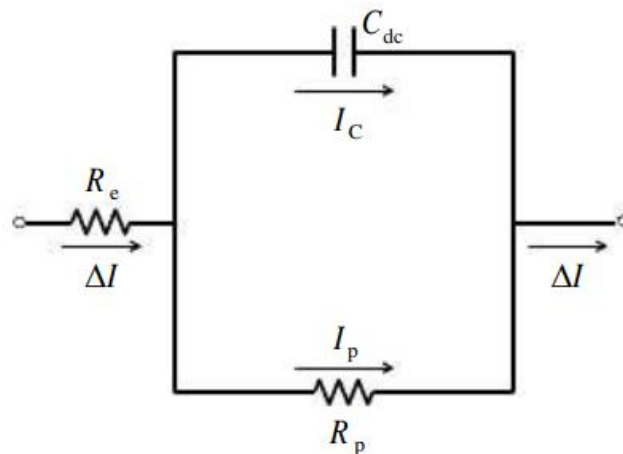
Fonte: BARD, 1947.

2.10.2 Cálculo da Impedância

As medidas de impedância eletroquímica são determinadas na forma gráfica, que relacionam a frequência, em Hertz, com o ângulo de fase e a magnitude da impedância, obtendo-se o chamado Diagrama de Bode. Mas há também os casos que utilizam os componentes reais e imaginários da impedância, como o encontrado no Diagrama de Nyquist (WOLYNEC, 2003).

A partir dos dados de impedância, McMullen & Kacker-man (1959) propuseram a interface metal-eletrólito pode ser representada por um circuito elétrico (Figura 2-20).

Figura 2-20 Circuito elétrico equivalente a uma interface metal-eletrólito.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Onde:

- R_e é a resistência elétrica do eletrólito.
- R_p é a resistência de polarização.
- C_{dc} é a capacitância da dupla camada.

A resistência de polarização é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, e pode ser nomeada por resistência faradaica ou resistência de reação.

A impedância (Z) pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$Z = Z_r + jZ_i = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}} \quad (14)$$

Onde:

- j é um número complexo.
- Z_r é a parte real do número complexo Z .
- Z_i é a parte imaginária do número complexo Z .
- ω , expresso em radianos = $2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, com unidade em Hertz (Hz).

A equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$Z_r = R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dc}^2} - \frac{j\omega C_{dc} R_p^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dc}^2} \quad (15)$$

E eliminando o w , tem-se o seguinte resultado:

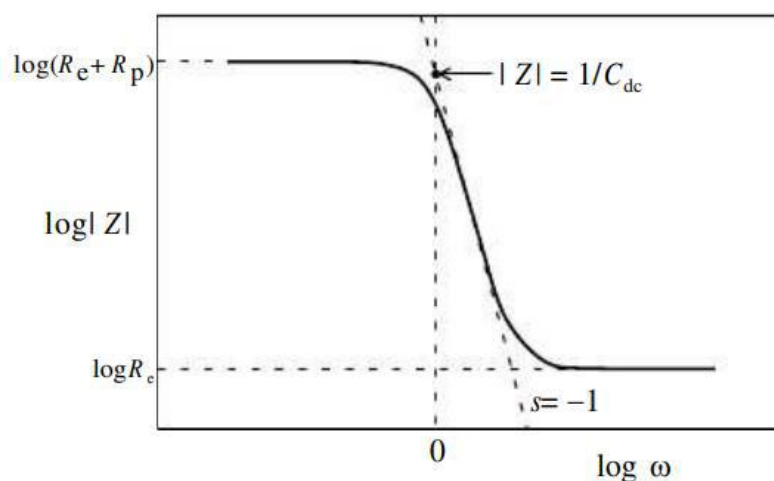
$$[Z_r - (R_e + \frac{1}{2} R_p)]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 \quad (16)$$

Representando a equação de um círculo de raio $\frac{1}{2} R_p$, cujo centro está no eixo Z , $Z_r = R_e + \frac{1}{2} R_p$. E assim, pode-se representar o processo de corrosão por um circuito elétrico equivalente à Figura 2-20. Os valores de impedância encontrados experimentalmente satisfarão a equação do círculo.

2.10.3 Diagrama de Bode

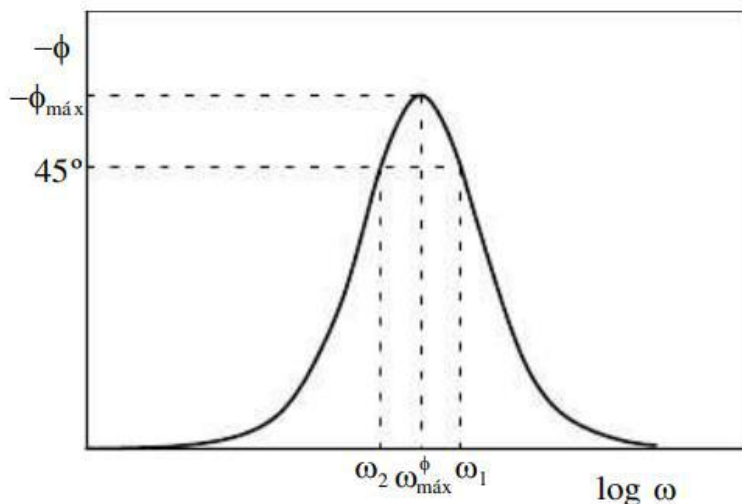
A forma de visualizar e analisar os resultados de impedância é através de representações gráficas. A representação mais utilizada, junto com a de Nyquist, é a de Bode. Essas representações consistem na utilização dos eixos de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\Phi$ versus $\log \omega$, representados pelos dois gráficos abaixo:

Figura 2-21 Representação de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é representado pela figura 2-20.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Figura 2-22 Representação de Bode dos valores de impedância de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é representado pela figura 2-20, considerando ângulo de fase e frequência.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Para medidas de impedância para revestimentos anódicos, as constantes dos materiais associados ao procedimento são consideradas constantes para fins de simplificação. E assim, as variações das medidas encontradas dependem diretamente de fatores geométricos (ASMT, 2018).

Pode-se simplificar a equação, levando em consideração apenas a função de transferência para o capacitor, dessa forma, obtendo-se a seguinte relação para a impedância:

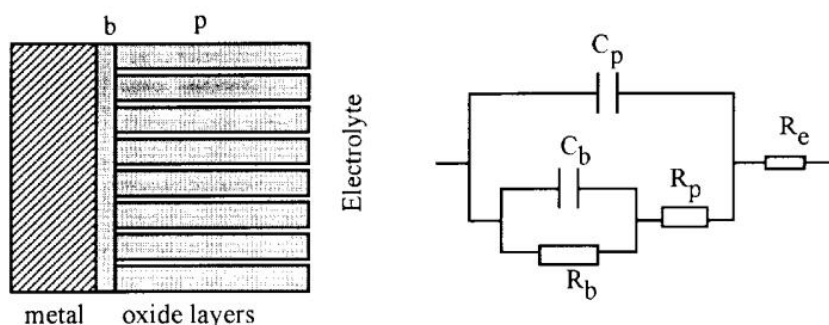
$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (17)$$

2.10.4 Espectros de Impedância

Os espectros de impedância são normalmente exibidos em um diagrama de Nyquist (plano complexo), onde a parte imaginária da impedância é plotada com a parte real, ou em um diagrama de Bode em que tanto o módulo da impedância e o ângulo de fase são plotados em função da frequência. Neste trabalho, será feita uma abordagem empregando o diagrama de Bode, que é favorável nesta investigação onde a impedância do óxido varia muito sobre a faixa de frequência utilizada.

De acordo com PAN et al (1998, p. 9), os autores caracterizam o filme de óxido formado por anodização da superfície metálica e conseguem mensurá-lo utilizando os espectros de impedância. Eles descrevem a formação do filme de óxido como uma camada dupla, sendo a primeira camada mais compacta e a camada externa, porosa. Além disso, atribuem ao modelo um circuito equivalente, que corresponde a um modelo fisicamente plausível do sistema. O circuito equivalente é escolhido para representar as principais características elétricas do modelo e produzir uma alta qualidade de modelagem do sistema.

Figura 2-23 Formação das duas camadas de filme de óxido sobre a superfície metálica e circuito equivalente proposto para o modelo.



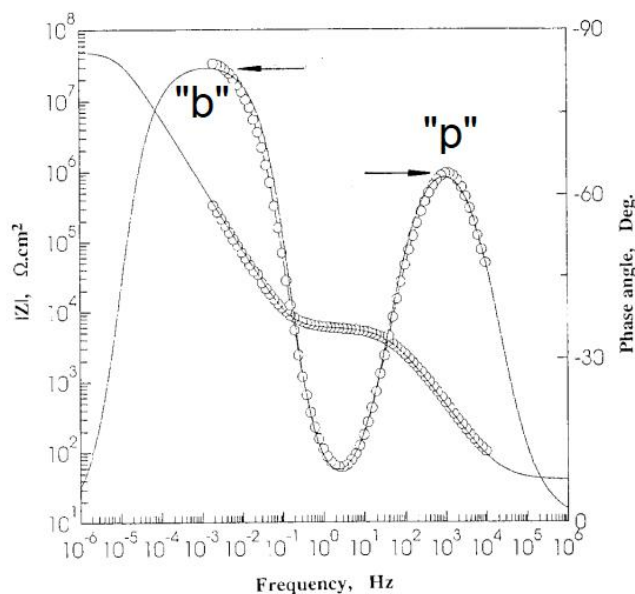
Fonte: Pan, 1998.

No experimento descrito pelo artigo, é possível notar a existência de dois pontos críticos máximos no diagrama de Bode. Tais pontos representam as capacitâncias puras correspondentes às duas camadas de filme formadas (b e p). Sabendo disso, é possível ter um maior entendimento do sistema, tal como os diagramas que o expressa.

A partir dos dados de impedância, foram realizados os cálculos de espessura da camada de óxido para cada ponto, a fim de compreender sua natureza ao longo do tempo. Os cálculos utilizados foram com base nas equações do Capítulo 2.10.2.

A partir dos diagramas obtidos pelo teste de impedância, identificou-se a frequência referente ao ângulo de fase máximo, e com essa frequência, verificou-se a impedância imaginária referente a ela. O ponto máximo que se observa nos gráficos obtidos é o da esquerda, se comparado a Figura 5-24, por se tratar das condições de baixa frequência e pelo formato das curvas.

Figura 2-24 Diagrama de Bode do nióbio para o circuito equivalente estudado por PAN.



Fonte: Adaptado Pan *et al*, 1998

Dos parâmetros apresentados acima, a frequência e a impedância imaginária foram tiradas da leitura dos espectros de impedância eletroquímica. Os valores de π e ϵ_0 são conhecidos. Para a permissividade dos óxidos de cromo e nióbio foi encontrado mais de um valor na literatura, então utilizou-se a média desses valores. De acordo com CLIMA *et al* (2009, p. 1) a média para a permissividade do pentóxido de nióbio foi assumida como 57,5 e segundo FANG; BROWER (1963, p. 1) assumiu-se o valor de 12,5 para a constante do Cr_2O_3 .

2.10.5 Capacitância

A capacitância é a grandeza elétrica de um capacitor, que determina a quantidade de energia elétrica que pode ser armazenada, para uma determinada tensão, e pela corrente alternada que está atravessando-o. Ela pode ser calculada, de forma aproximada, a partir das áreas, distâncias e do tipo de material empregado na construção dele. No caso de superfícies de óxidos metálicos, serão utilizados os dados da condição da condição específica. A fórmula da capacitância é:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (18)$$

Onde:

- C é a capacitância em Farad (F)
- ϵ_r é a permissividade estática relativa do óxido da camada anodizada.
- ϵ_0 é a constante elétrica (permissividade absoluta do vácuo), ela é igual a $8,85 \times 10^{-12}$ F/m
- A é a área da superfície anodizada
- d é a espessura da camada de óxido formada

2.10.6 Cálculo da espessura da camada de óxido

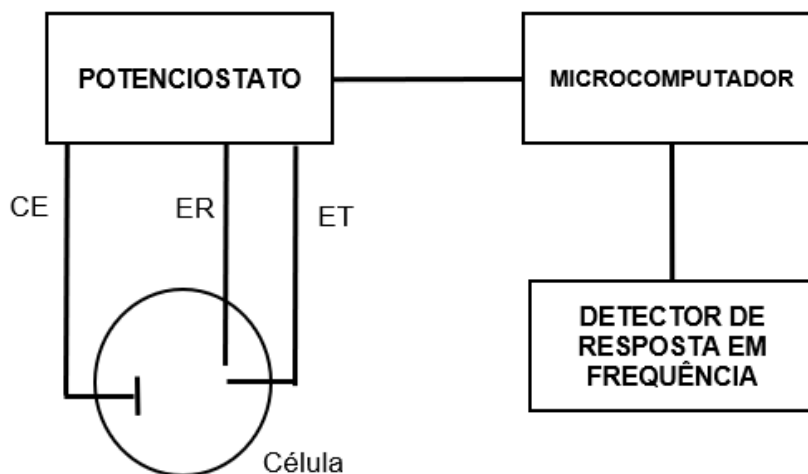
A partir da relação entre impedância e capacitância, é possível utilizar dados experimentais de impedância para calcular a espessura da camada de óxido anodizada em um experimento. A relação entre as duas é dada pela equação 17. Substituindo a capacitância pela Equação, tem-se:

$$d = 2\pi f \epsilon_r \epsilon_0 A Z_{IM} \quad (19)$$

2.10.7 Arranjo Experimental

No arranjo experimental, que viabiliza as medições de impedância em sistemas eletroquímicos (Figura 2-23), há a aplicação de uma corrente alternada à célula eletroquímica por meio de um potenciostato. O potenciostato é um instrumento que possibilita o controle adequado do potencial de eletrodo, que impõe o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência. Esse controle é extremamente importante, pois em experimentos eletroquímicos, utiliza-se de fontes externas, como baterias, que não conseguem manter um controle adequado do potencial (WOLYNEC, 2003).

Figura 2-25 Arranjo experimental padrão para realização de medidas de impedância de correntes alternadas em sistemas eletroquímicos.



Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2003.

A corrente alternada direcionada ao eletrodo de trabalho é processada em um microcomputador, e a resposta desse estímulo é recebida por um detector de resposta em frequência, que encaminha os dados para o processamento do microcomputador (WOLYNEC, 2003).

2.11 LEI DE FARADAY

O método de cálculo de espessura por Faraday, é baseado na lei de mesmo nome. A Lei de Faraday, ou lei da indução eletromagnética, como também é conhecida, foi descoberta pelo físico e químico britânico Michael Faraday em 1831 (MOORE, 1963).

Faraday estudou intensivamente a decomposição de soluções salinas, ácidas e básicas por uma corrente elétrica aplicada. Ele conseguiu identificar quantitativamente as relações entre a atividade química e a quantidade de corrente. Essas relações, são conhecidas como a primeira e a segunda lei de Faraday, e são a base para cálculo da taxa de corrosão em sistemas eletroquímicos (MOORE, 1963).

Para qualquer reação eletroquímica, os elétrons passam por um circuito que conecta os dois eletrodos. Por isso, a corrente I se torna uma medida interessante para determinar a taxa de reação química em uma célula, enquanto a carga Q , que passa durante o período de reação, indica a quantidade total de reação que ocorreu. Então, a carga necessária para converter 'm' moles de um composto, em uma reação com 'n' elétrons, cargas envolvidas na reação, é calculada utilizando a lei de Faraday (MOORE, 1963):

$$Q = \int I dt = mnF \quad (20)$$

Onde:

- Q é a carga elétrica ($A \cdot t$)
- I é a corrente elétrica (A)
- m é o número de moles
- n é o número de elétrons transferidos (produto da estados de oxidação dos átomos da molécula)
- F é a constante de Faraday, $F = 96.479C$

O número de moles é obtido pela razão da massa depositada/perdida pelo peso atômico e a carga elétrica pode ser substituída pela corrente elétrica e o tempo de exposição da peça pela corrente elétrica. A equação, isolando a massa, se torna:

$$(21)$$

A massa de óxido formado pode ser encontrada através do produto entre o volume e a densidade do óxido. O volume, por sua vez, será o produto da espessura da camada formada e da área superficial. Tem-se então a seguinte equação:

$$d = \frac{J * t * M}{n * F * \sigma} \quad (22)$$

Onde:

- d é a espessura do filme de óxido em centímetros.

- J é a densidade de corrente (A/cm^2).
- t é o tempo de anodização em que J é constante, em s.
- M é o peso molecular do óxido formado.
- F é a constante de Faraday
- σ é a densidade do óxido formado

A partir das informações teóricas, e com o racional utilizado acima, é possível, por Faraday, calcular a espessura da camada de óxido formada na superfície.

2.12 NIÓBIO

O Nióbio é elemento de número atômico 41, classificado como um metal de transição, e pertence ao grupo cinco da tabela periódica. Foi descoberto e denominado Colúmbio em 1801, pelo químico inglês Charles Hatchett. Mais tarde, Heinrich Ross, um químico alemão acreditou ter separado um novo elemento do tântalo e nomeou-o nióbio em memória de Níobe, a filha do rei Tântalo da mitologia grega. O nióbio é encontrado na natureza, na forma de óxido de nióbio, como pirocloro (Figura 2-24), um mineral de origem carbonatítica, com teor máximo de 71% de nióbio (BRUZIQUESI *et al*, 2019).

Figura 2-26 Cristal de pirocloro.



Fonte: BRUZIQUESI *et al*, 2019.

O nióbio em um metal que forma espontaneamente um filme de óxido, com características importantes, como formação de superfície lisa e estável, baixa dissolução, conferindo uma resistência à corrosão. Isso influenciou na procura pelo metal durante a corrida espacial, na década de 1950, que começou a ser utilizado em ligas em diversos ramos da indústria (ROBIN, 2004).

Por essa característica de formação do óxido, o metal e suas ligas são resistentes à meios adversos, como ácidos minerais, ácidos orgânicos e meios salino, e podendo ser usado como protetor catódico em tubulações, pontes e tanques (GRAHAM, 2006).

Uma das aplicações mais importantes do nióbio é como elemento de liga para melhorar o desempenho de produtos siderúrgicos, especialmente em aços de alta resistência e baixa liga e em superligas que operam em altas temperaturas.

O nióbio pode ser adicionado em ligas metálicas para uso em pontes, gasodutos, navios, carros, motores de foguetes, de aviões e turbinas. Em sua forma metálica, é utilizado em aparelhos de ressonância magnética, aceleradores de partículas e tomógrafos. O óxido de nióbio, por sua vez, é utilizado na fabricação de telescópios, lentes de câmeras, baterias de carros elétricos e catalisadores (GRAHAM, 2006).

O Brasil detém a maior parte das minas de pirocloro, mineral de onde é extraído o nióbio. Cerca de 93% das reservas mundiais ficam no país, 6,6% no Canadá e 0,2% em outros países.

Tabela 2-1 Reserva e produção de nióbio no mundo entre 2014 e 2016.

Discriminação	Reservas (t)	Produção (t)			
		2014	2015	2016	(%)
Países	2016				
Brasil	16.165.878	88.771	80.465	80.670	93,07%
Canadá	200.000	5.480	5.000	5.800	6,69%
Outros Países	Nd	420	1.000	200	0,24%
TOTAL	16.365.878	94.671	86.465	86.670	100%

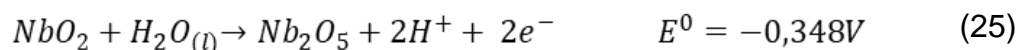
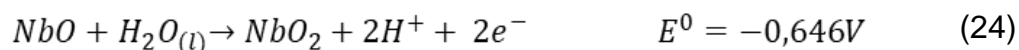
Fonte: ANM, 2017.

No Brasil, as extrações estão concentradas em duas principais minas, uma em Araxá, MG (CBMM), que detém 90% da produção brasileira e outra em Catalão, GO (CMOC) sendo a segunda maior. A AMG Brasil também extrai nióbio a partir da tantalita, minério que contém tântalo e nióbio, o primeiro correspondendo a maior parte do minério e sendo foco da produção (ANM, 2017).

Todo o consumo interno é atendido por Minas Gerais, enquanto a mina de Goiás é exclusiva para o mercado externo. O Brasil exporta 87% da sua produção de nióbio, sendo seus principais clientes, Países Baixos, China, Cingapura e Estados Unidos, gerando uma receita de US \$1,3 bilhão (ANM, 2017).

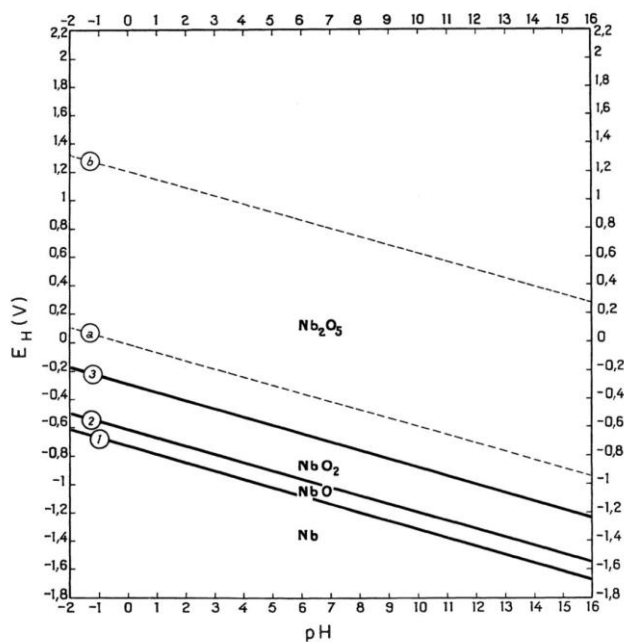
O óxido formado na superfície do nióbio pode aparecer em três diferentes formas, o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) e o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). A formação de cada um destes óxidos depende das condições da reação em que a peça estará apresentada, e pode ser observada na Figura 2-25 (ALVES, 1999).

As reações para formação de cada uma das formas do óxido se encontram abaixo:



Um diagrama de equilíbrio do sistema água-nióbio, a 25°C, foi determinado por Pourbaix, 1974. Em que mostra que o pentóxido de nióbio é a forma mais estável em presença de água, soluções de ácidos não complexos, alcalinas e neutras.

Figura 2-27 Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o sistema nióbio-água à 25°C.

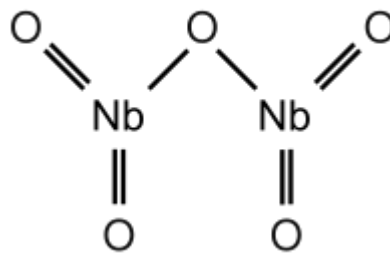


Fonte: POURBAIX, 1966.

O diagrama do sistema água-nióbio, a 25 °C, mostra que para diferentes faixas de potenciais e pH, o nióbio e os seus óxidos apresentam estabilidade. Sendo a maior faixa no Nióbio metálico e o pentóxido de nióbio, localizados respectivamente na parte inferior e superior do gráfico. Já o monóxido de nióbio, apresenta a menor estabilidade dentre os cenários apresentados, isso se deve ao fato da sua tendência de formação de dióxido de nióbio na presença de água. Enquanto este, na presença de um meio ácido ou básico, oxida em pentóxido de nióbio, sendo este o produto da oxidação do nióbio. Salvo em casos de pH alto, onde o óxido é dissolvido e forma niobatos, que precipita formando o ácido nióbico (ALVES, 1999).

O pentóxido de Nióbio (Figura 2-26) é um óxido com estrutura cristalina octaédrica, e possui uma grande importância do ponto de vista tecnológico. Pela sua estrutura e propriedades físico-químicas, eles são aplicados como sensor de gaze, células solares e componentes eletrocromicos. Ele também é utilizado na atividade catalítica, pois prolonga a vida dos catalisadores, e, além disso, são ótimos para produção de lentes destinadas a microscópios, binóculos, câmeras fotográficas etc. (LOPES *et al*, 2015).

Figura 2-28 Fórmula molecular do pentóxido de Nióbio.



O pentóxido de nióbio tem uma interessante aplicação no mercado de joias, já que a aplicação de diferentes voltagens para formação do óxido permite a criação de inúmeras cores atrativas para o mercado consumidor do nicho (VALÉRIO, 2018).

Figura 2-29 Catálogo de cores do nióbio com aplicação de diferentes voltagens.



Fonte: VALÉRIO, 2018.

2.13 AÇO INOXIDÁVEL 316L

O aço é um metal formado majoritariamente por uma liga de ferro e carbono, a partir do refino do ferro-gusa, que é a forma impura do ferro. Já os aços inoxidáveis são ligas compostas basicamente por ferro (Fe), carbono (C) e cromo (Cr), entre outros elementos metálicos. O cromo é o que garante a característica desses tipos de aço, garante uma elevada resistência à corrosão, pela formação de uma película de óxido que protege o metal base (FERRAZ *et al.*, 2018).

Figura 2-30 Barra de aço inoxidável 316L.



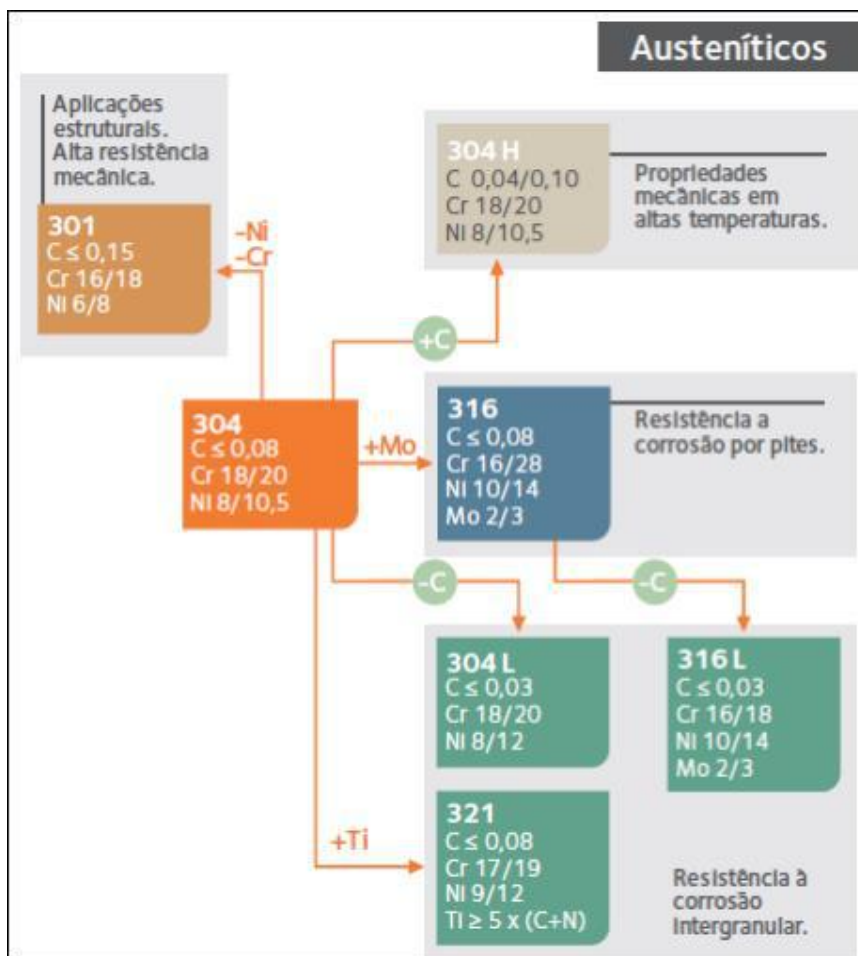
Os aços são classificados em três principais grupos de acordo com a estrutura predominante no metal:

- Ferríticos: Estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).
- Martensíticos: Tetragonal de corpo centrado (TCC).
- Austenítico: Cúbica de face centrada (CFC).

A partir dessa classificação, determinaram-se duas séries de classificação, a série 300, representada pelos aços austeníticos, e a série 400, representada pelos ferríticos e martensíticos. Os aços da série 300 são largamente utilizados em ambientes com temperaturas extremas, sendo extremamente versáteis e interessantes para utilização industrial (CARBÓ, 2008).

A figura abaixo é um esquema de classificação dos aços da série 300 a partir de sua composição química, indicando as aplicações e as concentrações dos elementos C (Carbono), Ni (Níquel), Cr (Cromo) e Mo (molibdênio).

Figura 2-31 Propriedades dos aços inoxidáveis da série 300.



Fonte: CARBÓ, 2008.

O aço inox 316L tem uma composição aproximada de 16% de Cromo, 10% de Níquel e 2% de Molibdênio, conforme a Tabela 2-2, essa composição garante uma elevada resistência à corrosão, bom desempenho em ambientes salinos, e é um material 100% reciclável. Sendo assim, um metal interessante para ser utilizado industrialmente.

Tabela 2-2 Composição química dos aços inoxidáveis 316 e 316L.

Tipos de Aço	Composição Química (%)							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Outros
316	0,08	2,00	1,00	0,05	0,03	16,00 a 18,00	10,00 a 14,00	Mo: 2,00 a 3,00
316L	0,03	2,00	1,00	0,05	0,03	16,00 a 18,00	10,00 a 14,00	Mo: 2,00 a 3,00

Fonte: ABNT 5601, 2011.

Ressalta-se que o “L” no aço inox 316L vem de “*low carbon*” (“baixo” em inglês) e diz respeito ao baixo teor de carbono que esse tipo de aço inox possui em comparação com o aço inox 316.

As informações apresentadas abaixo são para todos os tipos de aço, incluindo os inoxidáveis. A única empresa que produz aços inoxidáveis no Brasil é a APERAM South America.

O parque siderúrgico do Brasil possui vinte e nove usinas, em dez estados, administradas por onze grupos empresariais. Com Minas Gerais e Rio de Janeiro como os maiores produtores do Brasil, a produção atingiu 31 Mt no ano de 2016 (ABN, 2017).

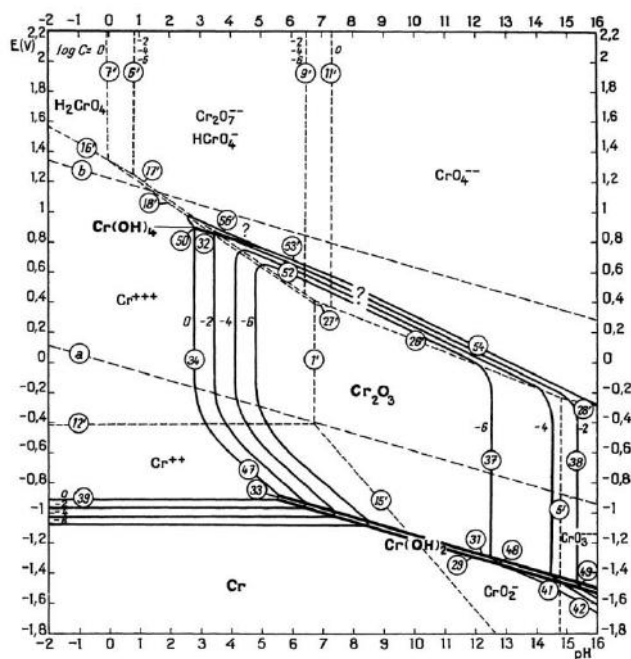
Em 2015, o Brasil foi o nono maior produtor mundial de aço, representando 1,9%, e o maior produtor da América latina, com 52,4% (ABR, 2017).

Tabela 2-3 Reserva e produção mundial de aço no mundo entre 2015 e 2016.

Discriminação	Aço Bruto (10 ³ t)			Ferro-Gusa (10 ³ t)		
	2015	2016	(%)	2015	2016	(%)
Brasil	33.256,00	31.275,00	2%	32.110,00	29.587,00	3%
China	803.825,00	808.366,00	50%	695.869,00	700.740,00	60%
Japão	105.134,00	104.775,00	6%	81.011,00	80.186,00	7%
Índia	89.026,00	95.477,00	6%	58.394,00	63.714,00	6%
Estados Unidos	78.845,00	78.475,00	5%	25.435,00	22.293,00	2%
Rússia	70.898,00	70.808,00	4%	52.553,00	51.820,00	4%
Coreia do Sul	69.670,00	68.576,00	4%	47.639,00	46.336,00	4%
Outros Países	369.347,00	370.297,00	23%	169.375,00	170.762,00	15%
TOTAL	1.620.001,00	1.628.049,00	100%	1.162.386,00	1.165.438,00	100%

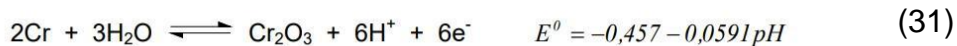
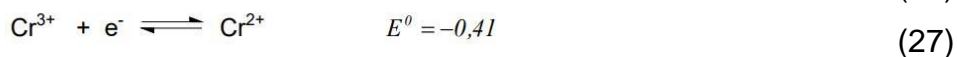
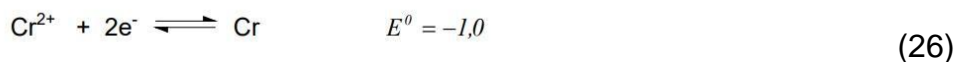
Fonte: ANM, 2017.

Figura 2-32 Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o sistema cromo-água à 25°C.



Fonte: POURBAIX, 1966.

Observando o diagrama acima, pode-se destacar algumas equações termodinamicamente possíveis, para o equilíbrio entre o cromo metálico e alguns de seus óxidos, ou entre os óxidos de cromo (SILVA, 2000):



3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas as metodologias dos experimentos de anodização a baixa voltagem do nióbio e do inox 316L. Vale lembrar que a anodização foi realizada a duas voltagens, 10V e 30V, para as duas amostras. Foi analisado o valor do ângulo de contato para determinação da molhabilidade da camada anódica, o comportamento da impedância ao longo de 72 horas e, a partir do resultado encontrado, calculada a espessura da camada de óxido formado e realizado um comparativo com o valor teórico.

Os testes experimentais foram conduzidos nas condições reportadas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 Condições experimentais dos ensaios de anodização.

Ensaio	Condições		
	Eletrodo	Eletrólito	Voltagem
1	Nióbio	Ácido Sulfúrico 0,1 mol/L	10V
2			30V
3	Aço Inox 316L		10V
4			30V

3.1 Preparo das Amostras e Soluções

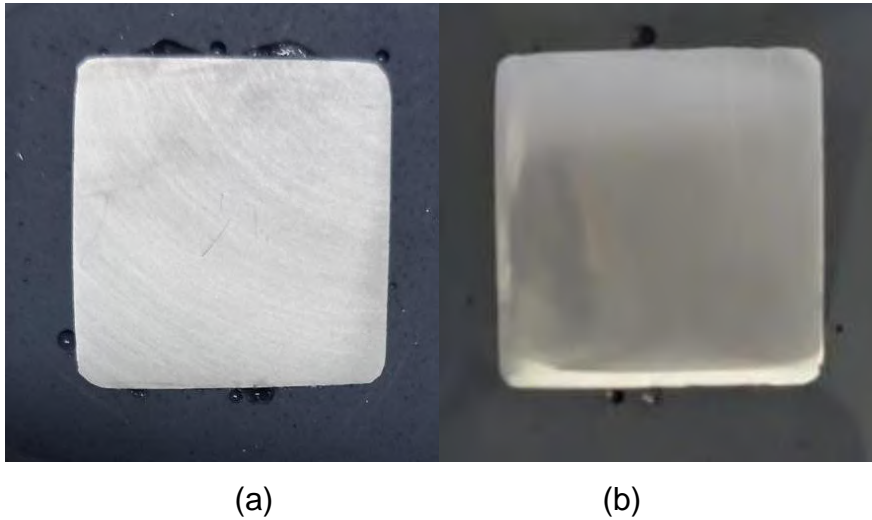
3.1.1. Corpos de Prova

Para a realização do experimento foram utilizados dois corpos de prova retangulares embutidos em resina epóxi para que somente uma face do metal ficasse exposta, sendo uma amostra de nióbio metálico, espessura 2mm, e a outra inox 316L, espessura 1,2mm, conforme ilustrado na Figura 3-1. O nióbio e o aço inoxidável foram disponibilizados para este trabalho pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e a APERAM South America, respectivamente.

O preparo da superfície do metal foi realizado através do lixamento com lixas d'água de carbetto de silício. Inicialmente as peças foram lixadas com

granulometria #220. Em seguida utilizou-se a lixa d'água de #600 para acabamento da superfície. Depois de lixadas, as amostras foram lavadas com Álcool Etílico PA, marca Vetec Química, 98% e levemente secas com papel.

Figura 3-1 Corpos de prova de nióbio (a) e de aço (b) no experimento.



A composição de cada amostra pode ser encontrada na Tabela 3-2 e Tabela 3-3.

Tabela 3-2 Composição química, em porcentagem mássica, da amostra de aço inoxidável 316L disponibilizada pela APERAM South America.

Elementos	Valores (%)
C	0,0164
Mn	1,3198
Si	0,4365
P	0,0314
S	0,0017
Cr	16,6083
Ni	10,043
Mo	2,0484
Al	0,0053
Cu	0,0901
Co	0,2471
V	0,0359
Nb	0,0093
Pb	0,0015
B	0,0012
Ti	0,0052
Sn	0,0035
W	0,0242
N ₂	348 ppm
O ₂	23 ppm

Tabela 3-3 Composição química, em porcentagem mássica, da amostra de nióbio metálico disponibilizada pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

Elementos	Valores (%)
Ta	0,1532
O	0,0052
N	0,004
H	0,0003
Mo	0,0002
C	< 0,003
S	< 0,001
W	< 0,0005
Al	< 0,0004
Fe	< 0,0003
Nb	> 99,8

3.1.2. Preparação da Solução de NaCl 3,5%(p/v)

Para o preparo de um litro de solução NaCl 3,5% (p/v), utilizou-se o seguinte procedimento: pesou-se em uma balança analítica 35 g de cloreto de sódio PA, marca Vetec Química, que foi introduzido em um balão volumétrico de 1 litro para diluição. Em seguida, o balão foi preenchido com água e agitou-se até homogeneização completa.

A utilização da solução de NaCl 3,5% neste trabalho foi escolhida com base na norma ASTM B457 que indica a utilização dessa solução para camadas anodizadas para alumínio, sendo extrapolada para o aço inoxidável e o nióbio.

3.1.3. Preparação da solução de ácido sulfúrico

Para o preparo de um litro de solução H₂SO₄ 0,1 mol/L, utilizou-se o seguinte procedimento: com auxílio de uma pipeta, mediu-se 5,36 mL de Ácido Sulfúrico PA, marca Vetec Química; a alíquota foi transferida para um balão volumétrico de 1 litro para diluição. Em seguida, o balão foi preenchido com água deionizada e agitou-se até homogeneização completa.

Para o preparo de um litro de ácido sulfúrico com dosagem de 0,1 mol/L, utilizou-se a relação para diluição de concentrações específicas, de modo a definir o volume necessário de H₂SO₄.

$$MM \times C_1 = 98,079 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ mol/L} = 9,8079 \text{ g/L}$$

$$C_2 = 9,8079 \text{ g de Ácido Sulfúrico para 1L de solução}$$

$$V_1 = 9,8079 \text{ g} \times \frac{\text{mL}}{1,83 \text{ g}} \cong 5,36 \text{ mL}$$

Onde “C₁” é a concentração molar de ácido sulfúrico desejada, “MM” é massa molar de ácido sulfúrico, e “C₂” a concentração mássica de ácido sulfúrico desejada e “V₁” o volume de ácido sulfúrico que deve ser diluído em 1 litro de solução.

3.2 Anodização das Amostras

As peças devidamente lixadas foram encaminhadas para a anodização. Para esta etapa, utilizou-se a solução de H_2SO_4 0,1M como solução eletrolítica. O sistema então foi montado de acordo com o esquema da figura 3-3. Com a célula conectada a uma fonte (Figura 3-2), utilizou-se um eletrodo de grafite como catodo e as amostras, de nióbio e aço inox 316L, foram usadas como ânodo da célula, em seus respectivos testes. O multímetro digital de bancada também foi conectado à estrutura com intuito de medir a corrente do sistema.

Figura 3-2 Fonte de alimentação digital ICEL Manaus PS-6100.

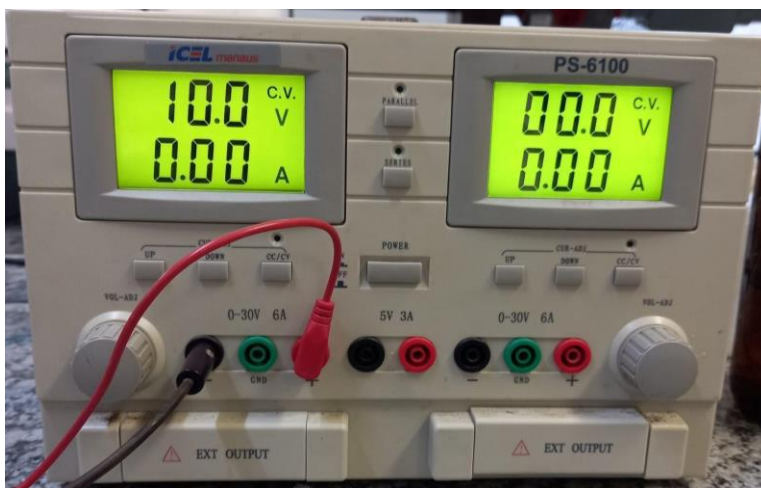
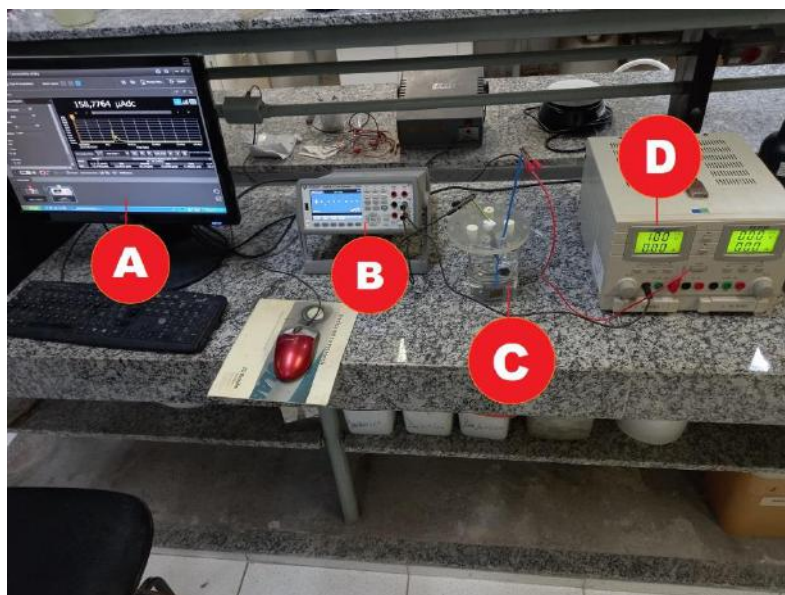
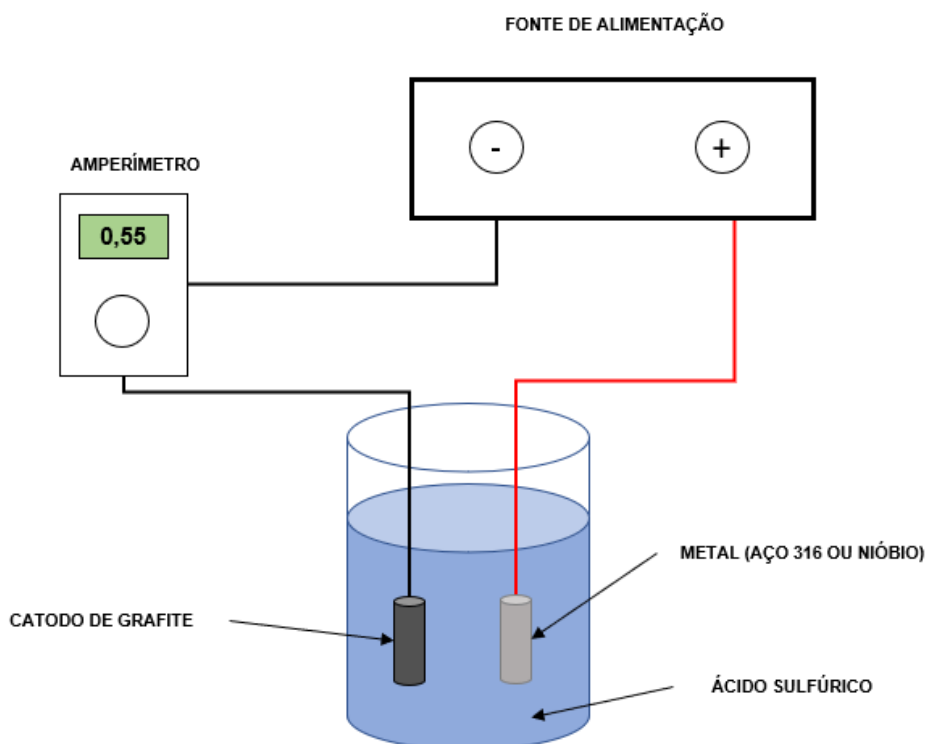


Figura 3-3 Esquema de montagem do processo de anodização feito na bancada. (A: computador, B: multímetro digital, C: célula de anodização, D: fonte elétrica)



Com a célula totalmente montada, iniciou-se a anodização, aumentando a voltagem, de maneira linear, até que ela chegasse aos valores estabelecidos, para cada cenário, em um intervalo de 15 segundos. Em seguida, a voltagem foi mantida e a anodização continuou até o tempo de 300 segundos.

Figura 3-4 Esquema do processo de anodização realizado.



Após o tempo de anodização atingir os 300 segundos, a fonte então foi desligada e os dados extraídos pelo software do multímetro de bancada digital (Keysight, modelo: 34461A) utilizado. O processo foi feito separadamente para as duas amostras, Nióbio e Aço Inox 316L, utilizando os mesmos parâmetros (solução, eletrodo, equipamentos), porém com diferentes voltagens, como mostra o esquema na Tabela 3-1. Após anodizadas, as amostras foram limpas com álcool etílico e suavemente secas com papel.

3.3 Análise Microscópica

A análise microscópica foi feita tanto na superfície metálica em branco quanto na superfície anodizada para nióbio e aço. Os ensaios tiveram como objetivos medir, com uma maior precisão, a área exposta das amostras metálicas e obter informações sobre a superfície.

Figura 3-5 Corpo de prova no Microscópio óptico Zeiss SmartZoom5.



Foram feitas imagens com o aumento de 101x, 200x, 500x e 1011x. Com o software do microscópio óptico Zeiss SmartZoom 5, Figura 4-6, também foi possível captar imagens das peças com uma maior qualidade.

Figura -6 Microscópio óptico Zeiss SmartZoom5.



3.4 Molhabilidade

No ensaio de molhabilidade, utilizou-se a solução de NaCl 3,5% (p/v). Posicionou-se a amostra, limpa e seca anteriormente, no goniômetro digital Ossila e com a ajuda de uma micropipeta, pingou-se uma gota de 10 μL da solução salina na superfície do metal. Com a gota sobre a superfície da amostra, o aparelho realiza uma série de filmagens e a partir do software Ossila, que faz uma análise em cima desses vídeos, realiza medições do ângulo de contato da gota com a superfície e dessa forma obtém-se informações sobre a molhabilidade da superfície, isto é, se é hidrofóbico ou hidrofílico. Foram feitas cinco medições para cada ensaio de cada metal (Branco, anodizada em 10V, anodizada em 30V) e então tirou-se a média aritmética das medidas. Por fim, as medidas finais foram organizadas na Tabela 4-2. O ensaio foi repetido cinco vezes para uma boa reprodutibilidade do experimento.

Figura 3-7 Goniômetro digital Ossila.

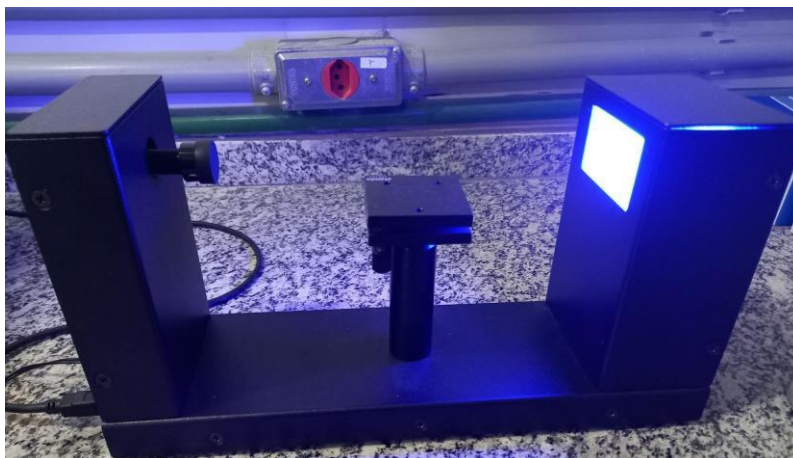
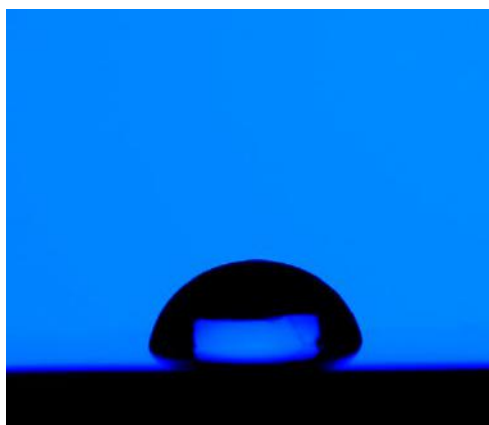


Figura 3-8 Imagem captada pelo Goniômetro digital Ossila da gota formada na superfície do metal/óxido metálico analisado.



3.5 Ensaio de Impedância

Para a análise de impedância, utilizou-se um anel de silicone e silicone acético para vedar e limitar a área exposta em 1,11 cm², conforme a Figura 3-9. Em seguida, deixou-se o silicone curar por 24 horas em um bécher com sílica em gel e vidro de relógio.

Figura 3-9 Anel de silicone utilizado para vedar a área exposta da superfície metálica.



Após a cura do silicone utilizou-se a solução de NaCl 3,5% (p/v), preparada anteriormente nos ensaios de ângulo de contato, como solução eletrolítica neste experimento. A solução salina escolhida foi baseada na norma ASTM B457-67, um método de teste padrão para medição de impedância de revestimento anódico em alumínio.

Neste ensaio, foi usado o eletrodo de grafite como contraeletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl como referência.

Figura 3-10 Esquema de montagem do processo de espectroscopia de impedância eletroquímica.

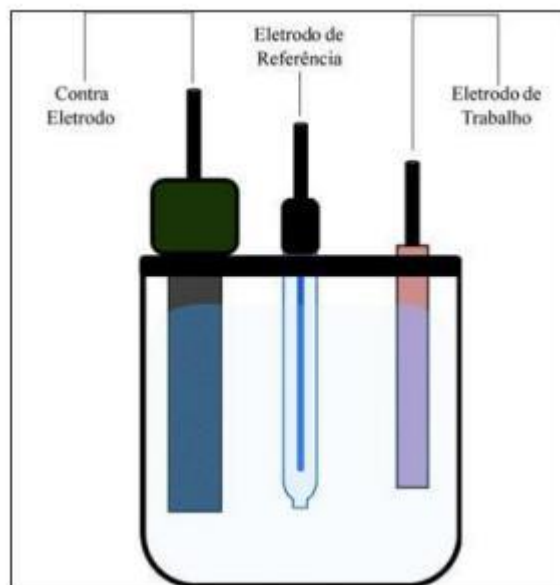


Figura 3-11 Potenciostato Metrohm Autolab.



Uma gaiola de Faraday foi utilizada para proteger o sistema eletroquímico de interferências de fontes externas (por exemplo: monitores de computador, outros instrumentos, ou linhas de energia).

Com o sistema montado (Figura 4-12), utilizou-se o potenciostato Metrohm PGSTAT302N da Autolab e o software NOVA versão 2.1.5 para dar início ao ensaio de impedância. Os ensaios foram feitos com o nióbio e aço inox 316L, conforme Tabela 3-2, imersos na solução salina por 15 minutos, 24 horas, 48

horas e 72 horas. O tempo de 15 minutos imerso na solução salina foi utilizado para que o sistema se estabilizasse antes de iniciar as medições.

Figura 3-12 Esquema de montagem do processo de espectroscopia de impedância eletroquímica dentro de uma gaiola de Faraday feito na bancada.



Tabela 3-4 Condições experimentais dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Ensaio	Condições		
	Eletrodo	Eletrólito	Voltagem
1	Nióbio	Solução Cloreto de Sódio 3,5% (p/v)	sem voltagem
2			10V
3			30V
4	Aço Inox 316L		sem voltagem
5			10V
6			30V

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANODIZAÇÃO

4.1.1 Nióbio

A anodização do Nióbio foi realizada por 300 segundos a uma voltagem constante de 10V, como indicado na Figura 5-1. Pode-se verificar que houve uma rápida formação da camada de óxido, através da figura 4-2, já que após 50 segundos a densidade de corrente é muito baixa durante o período restante de anodização. Isso indica que houve um aumento na resistência da peça pela formação da camada de óxido.

O mesmo pode ser visto para a anodização de 30V, nas Figuras 4-3 e 4-4.

Figura 4-1 Gráfico de Voltagem por tempo de anodização do nióbio a 10V por 300 segundos.

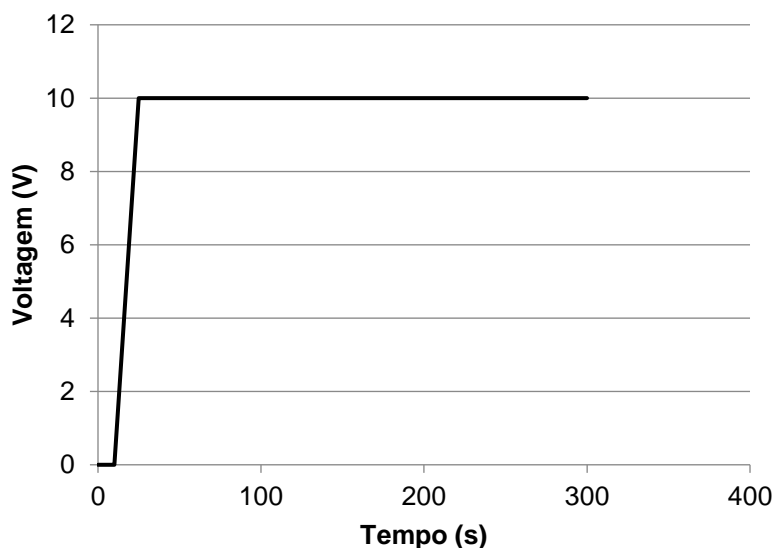


Figura 4-2 Gráfico de densidade de corrente por tempo de anodização do nióbio a 10V por 300 segundos.

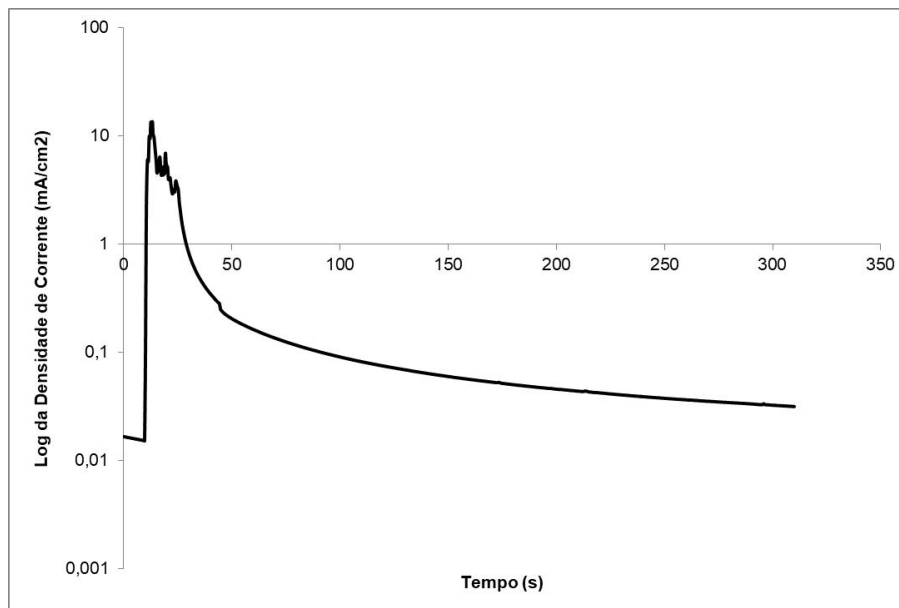


Figura 4-3 Gráfico de Voltagem por tempo de anodização do nióbio a 30V por 300 segundos.

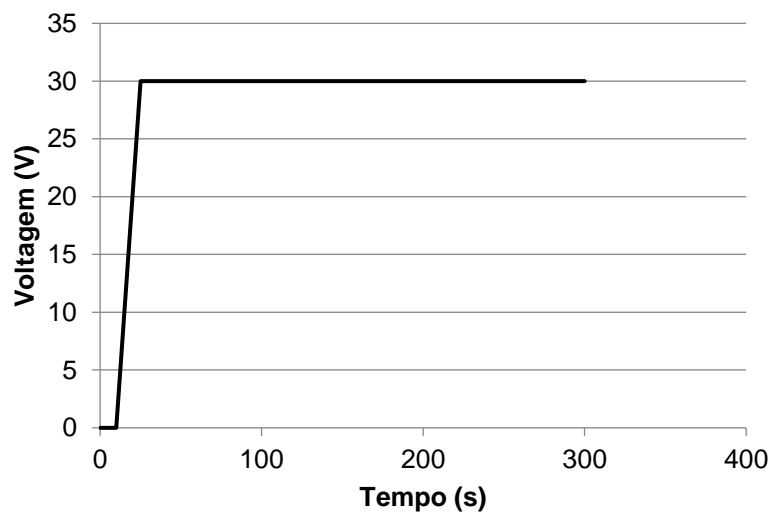
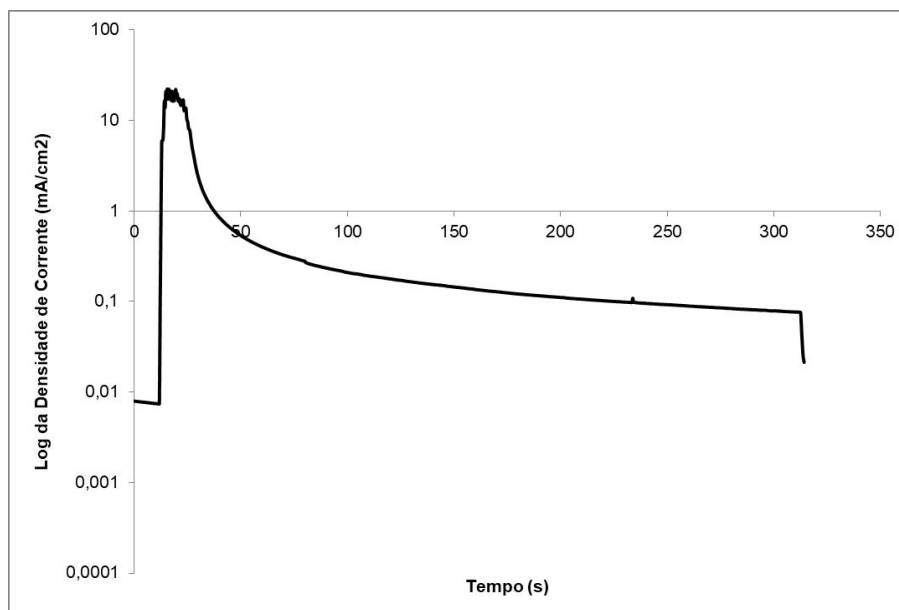


Figura 4-4 Gráfico de densidade de corrente por tempo de anodização do nióbio a 30V por 300 segundos.



4.1.2 Aço Inoxidável 316L

A anodização do aço inoxidável 316L foi realizada por 300 segundos a uma voltagem constante de 10V, como indicado na Figura 4-5. Isso vale para a condição de 30V, como indicado na figura 4-7. Pode-se verificar através da Figura 4-6, que a densidade de corrente se mantém constante ao longo do tempo, informando que não houve formação de camada de proteção na superfície do metal. Porém, pelas imagens da microscopia óptica e pelos resultados do teste de impedância, apresentados na próxima seção, observa-se que houve a formação de óxido, porém o que ocorreu foi um ataque eletrolítico na superfície, revelando os contornos de grãos observados na microscopia, a formação da camada de óxido ocorreu imediatamente após a voltagem aplicada cessar, fenômeno conhecido como passivação. Esse ataque se dá pelas condições do experimento, que não eram favoráveis para a formação da camada de Cr_2O_3 , valor de pH baixo e voltagem acima de $1,0 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, como pode ser observado no Diagrama de Pourbaix para o Cromo, conforme Figura 2-30.

Figura 4-5 Gráfico de Voltagem por tempo de anodização do aço inoxidável 316L a 10V por 300 segundos.

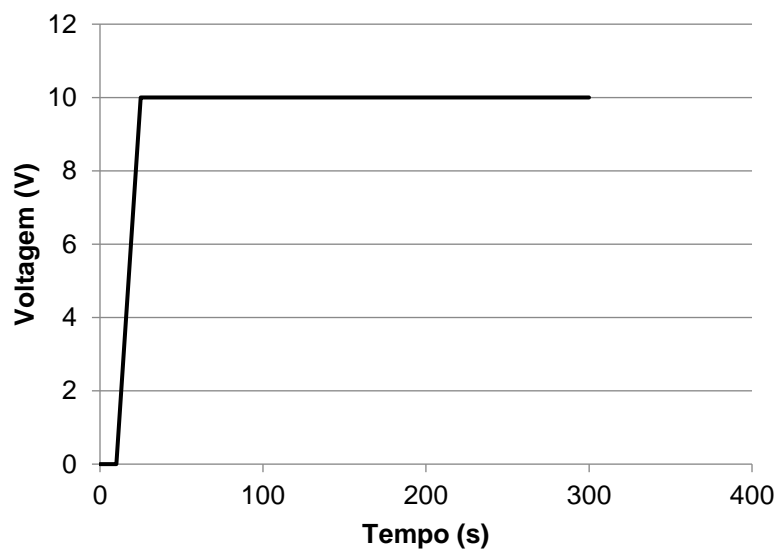


Figura 4-6 Gráfico da densidade de corrente por tempo de anodização do aço inoxidável 316L a 10V por 300 segundos.

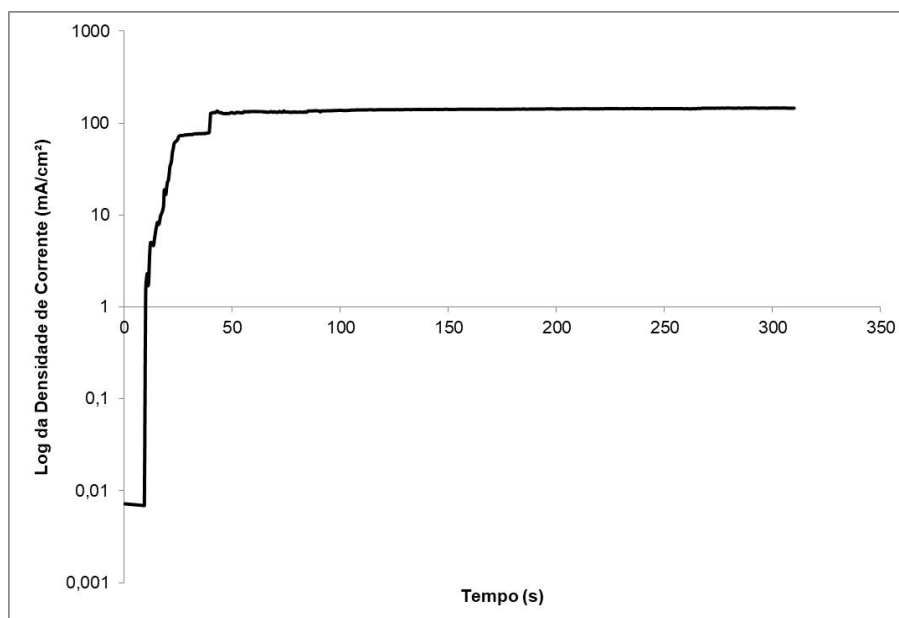


Figura 4-7 Gráfico de Voltagem por tempo da anodização do aço inoxidável 316L a 30V por 300 segundos.

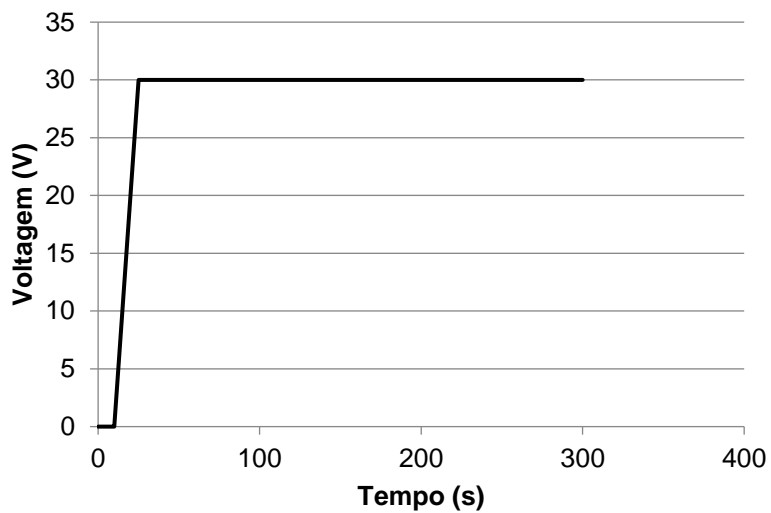
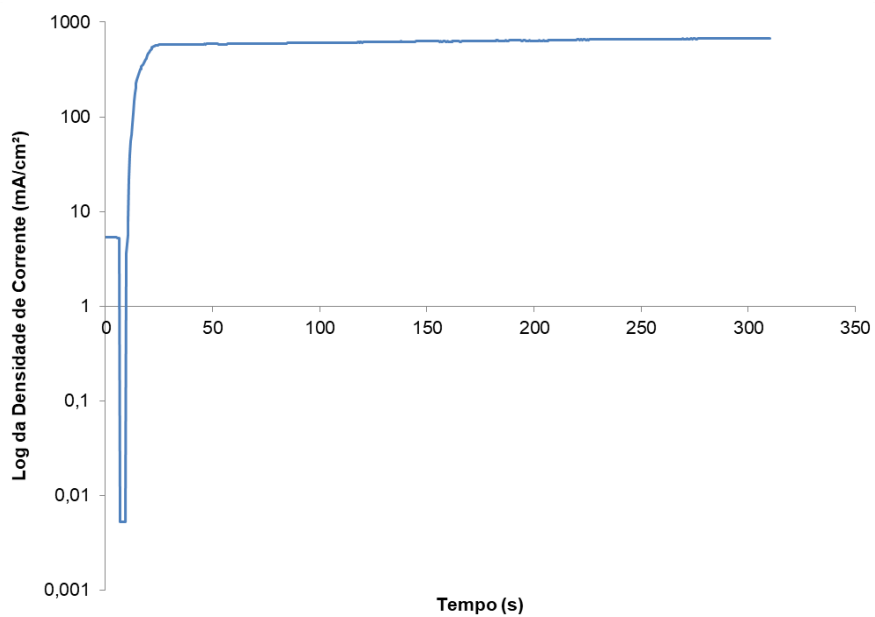


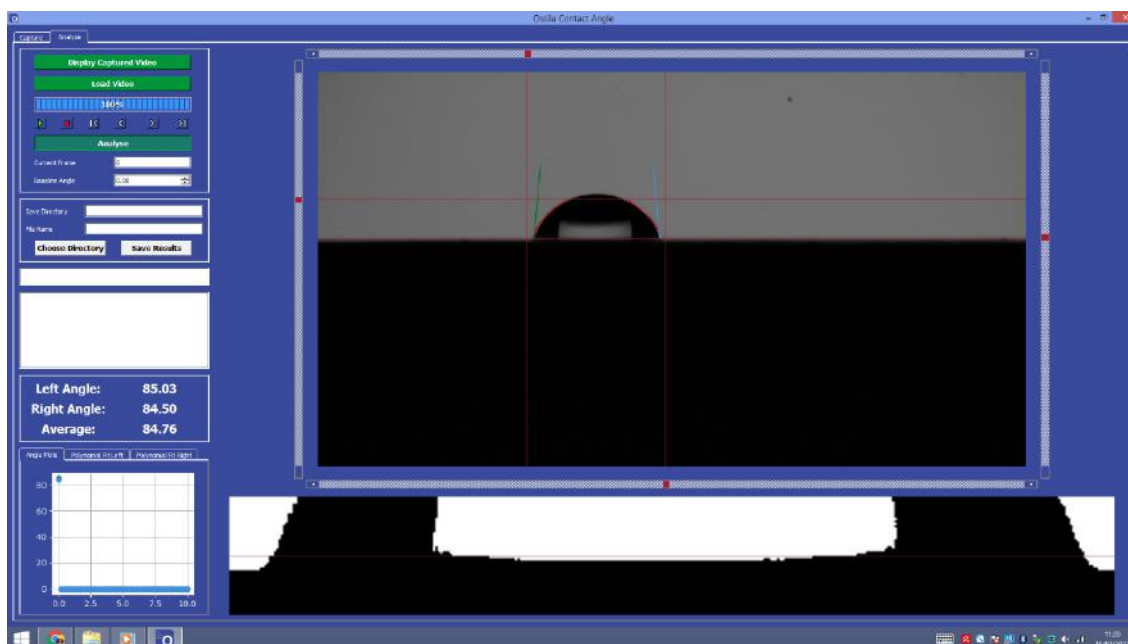
Figura 4-8 Gráfico da densidade de corrente por tempo de anodização do aço inoxidável 316L a 30V por 300 segundos.



4.2. ÂNGULO DE CONTATO

O ensaio permite avaliar a molhabilidade da superfície do óxido ou do metal. A partir de gravações de uma gota disposta sobre a amostra, como na Figura 4-9, foram obtidos resultados referentes ao ângulo em diferentes posições.

Figura 4-9 Imagem do software Ossila para análise do ângulo de contato da gota de NaCl 3,5% sobre a superfície analisada.



Foram utilizados os valores médios dos ângulos esquerdo e direito, e para cada réplica foram obtidos e consolidados em um único valor médio, com seu desvio padrão atrelado, conforme Tabela 4-1.

Tabela 4-1 Valores de ângulo de contato, do nióbio e aço inoxidável 316L, encontrados no goniômetro para cada condição de voltagem.

Condição	Metal	
	Nióbio	Aço Inox 316L
Branco	$49^{\circ} \pm 5,0$	$81,4^{\circ} \pm 1,7$
10V	$44,7^{\circ} \pm 7,3$	$81,8^{\circ} \pm 3,4$
30V	$44,6^{\circ} \pm 3,6$	$69,0^{\circ} \pm 2,9$

Os dados mostram que, para a anodização do Inox, obteve-se uma mudança da característica superficial na anodização a 30V. O resultado indica a diminuição do ângulo de contato e, quando isso acontece, tem-se uma maior interface entre a gota e a amostra, indicando um caráter de hidrofiliçidade. Isso ocorre, pois há a formação heterogênea da superfície de óxido, aumentando a sua área de contato com a gota. Para maiores confirmações um estudo de topografia se faz necessário (JEONG, 2022).

Já para o nióbio, apesar da média mostrar uma redução do ângulo de contato, e considerando o desvio padrão, pode-se dizer que há apenas uma tendência de redução do ângulo de contato, uma vez que isso foi observado nas duas voltagens.

5.3. MICROSCOPIA ÓTICA

Para a compreensão das características superficiais das amostras trabalhadas, utilizou-se a microscopia óptica para determinar características morfológicas e para auxiliar na sustentação dos argumentos utilizados. Para ambos os casos, foram utilizados dois aumentos, de 500x e 1011x.

O microscópio óptico também foi utilizado para calcular a área das amostras, que foi utilizada para os cálculos da espessura de óxido formado. A determinação dessa área foi feita através do software a partir de uma imagem das peças. Com isso, obteve-se a área de 3,5898 cm² para o nióbio e 3,9772 cm² para a amostra de inox 316L.

4.3.1 Nióbio

Os resultados encontrados do Nióbio corroboram a informação da figura 2-27, os óxidos formados na superfície têm uma cor diferente, de acordo com a voltagem aplicada, sendo interessante para coloração de superfícies, já que se tem uma gama de tonalidades que podem ser exploradas. Para o experimento, a

10 V identificou-se a coloração dourada para a amostra, enquanto para 30V uma coloração azul.

A partir das imagens 4-11 e 4-12, identificou-se que o nióbio anodizado, a 10V e 30V é comparativamente mais rugoso que o aço inoxidável. Isso pode ser justificado também pelo ângulo de contato encontrado no teste de molhabilidade (JEONG, 2022).

Comparando-se as amostras anodizadas com o branco, além da coloração diferente, essas também se mostraram mais rugosas, isso pode ser justificado pela formação de óxido na superfície de forma heterogênea, com isso, cria-se uma maior superfície de contato, e a interação com a solução teste se intensifica (JEONG, 2022).

Figura 4-10 Microscopia óptica da superfície da amostra de Nióbio antes da anodização, com aumento de 500x.

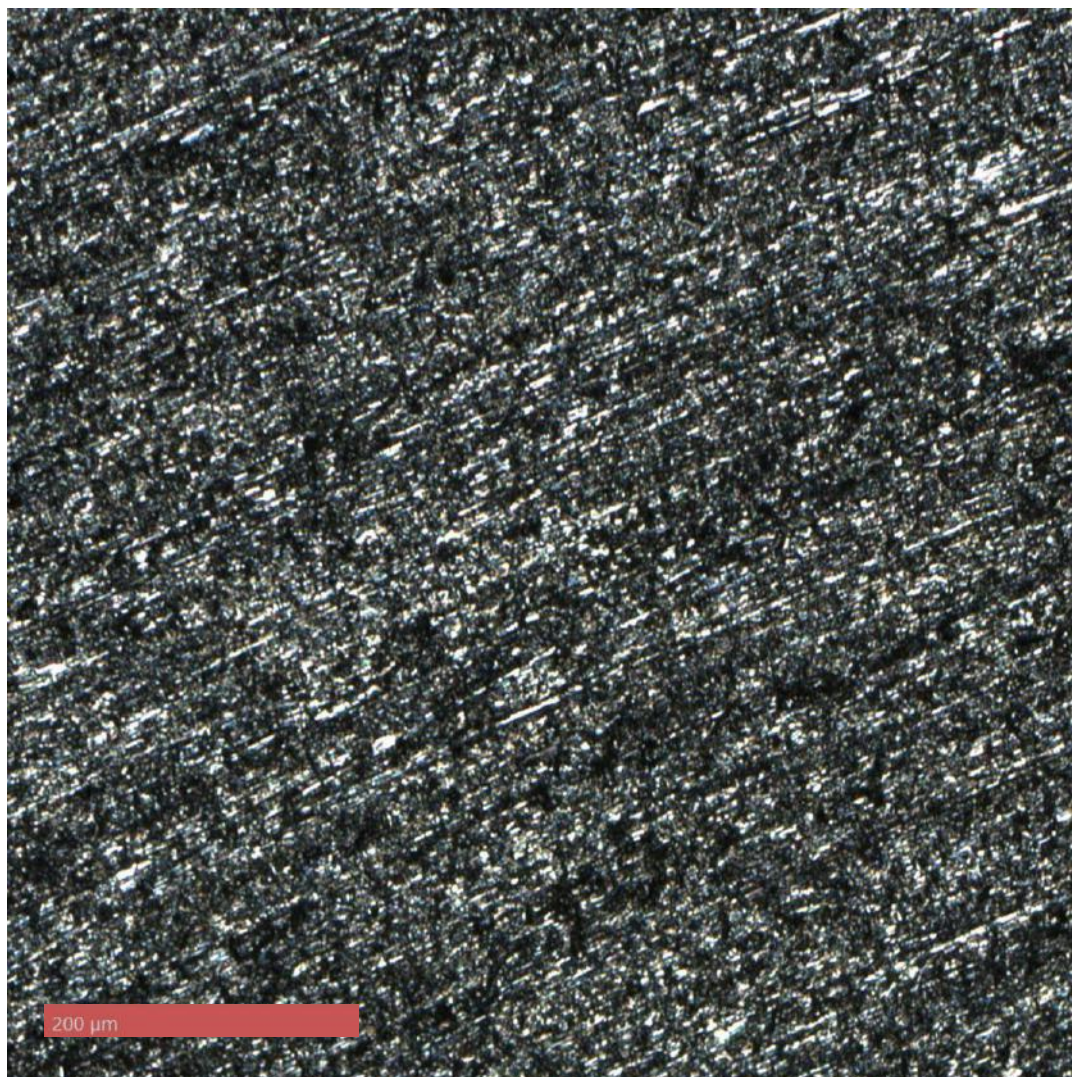


Figura 4-11 Microscopia óptica da superfície da amostra de Nióbio antes da anodização, com aumento de 1011x.

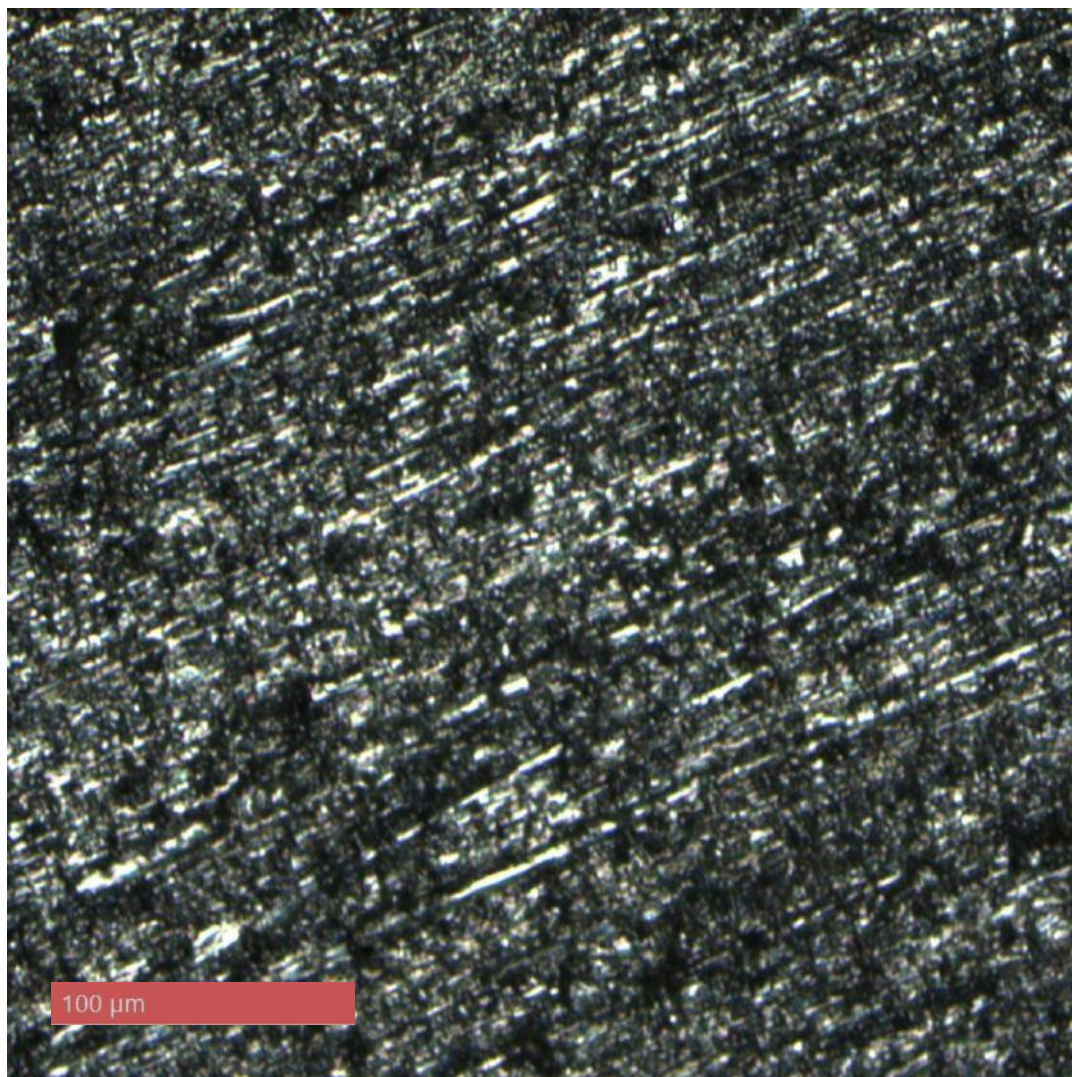


Figura 4-12 Microscopia óptica da superfície da amostra de Níóbio anodizada a 10V, com aumento de 500x.

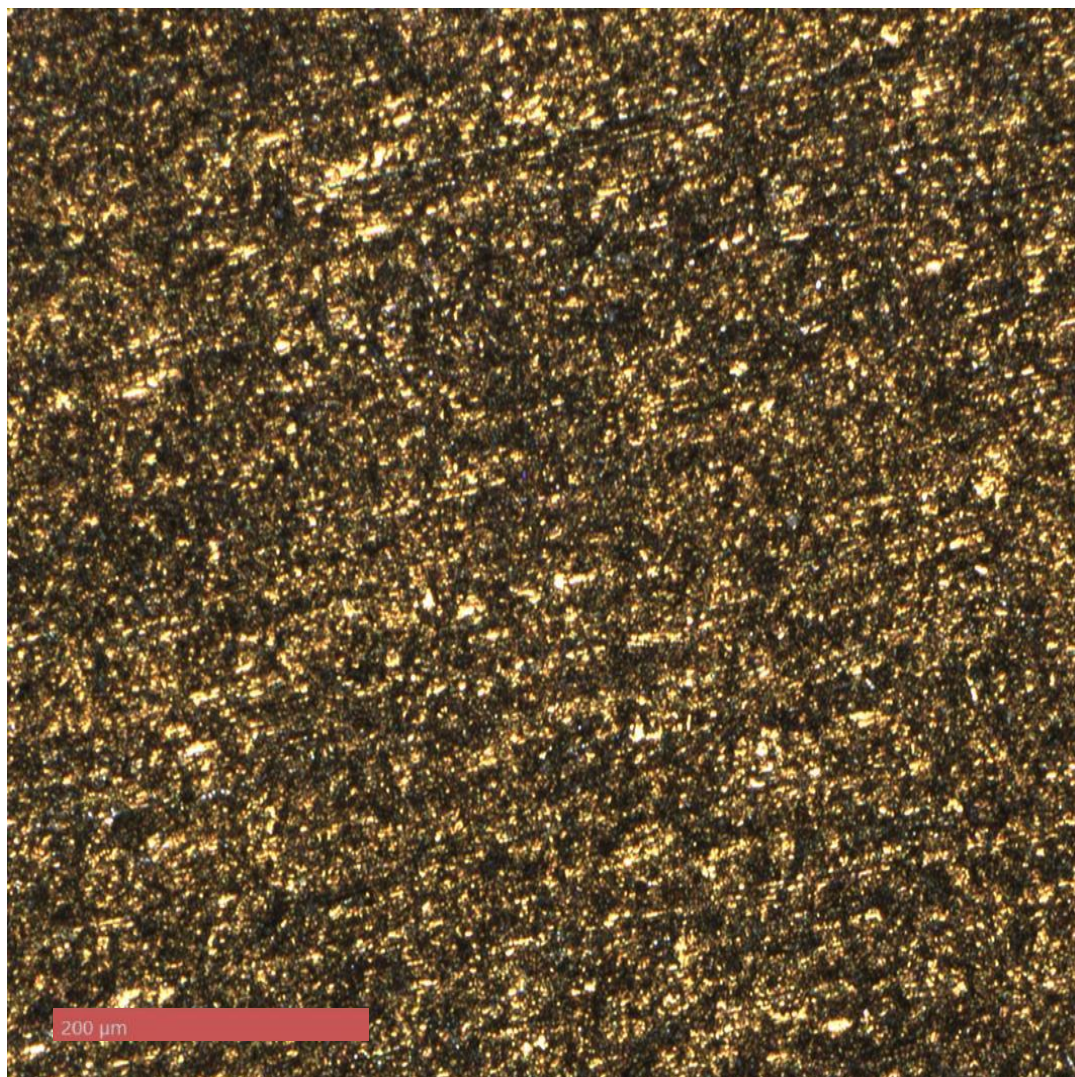


Figura 4-13 Microscopia óptica da superfície da amostra de Níobio anodizada a 10V, com aumento de 1011x.

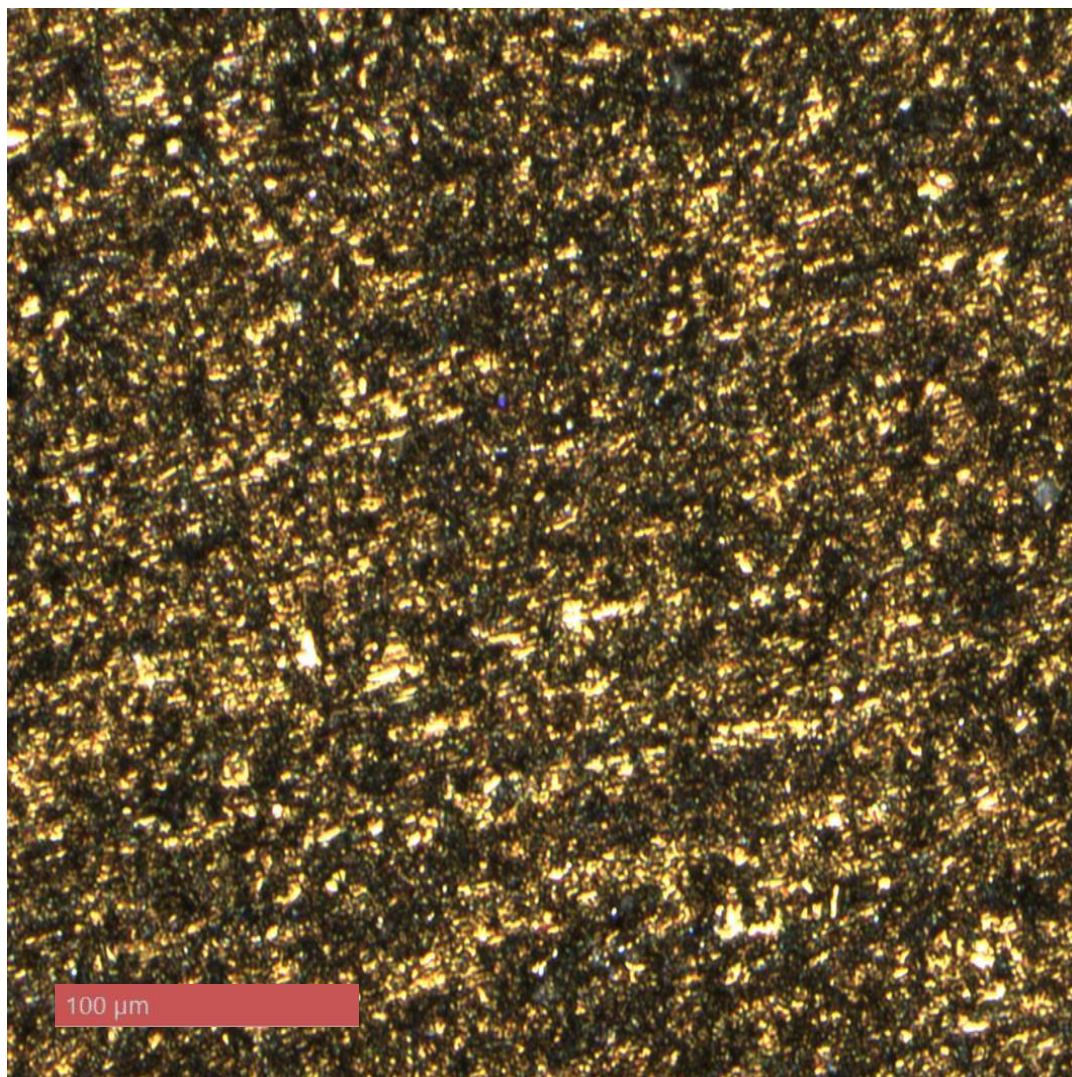


Figura 4-14 Microscopia óptica da superfície da amostra de Níobio anodizada a 30V, com aumento de 500x.

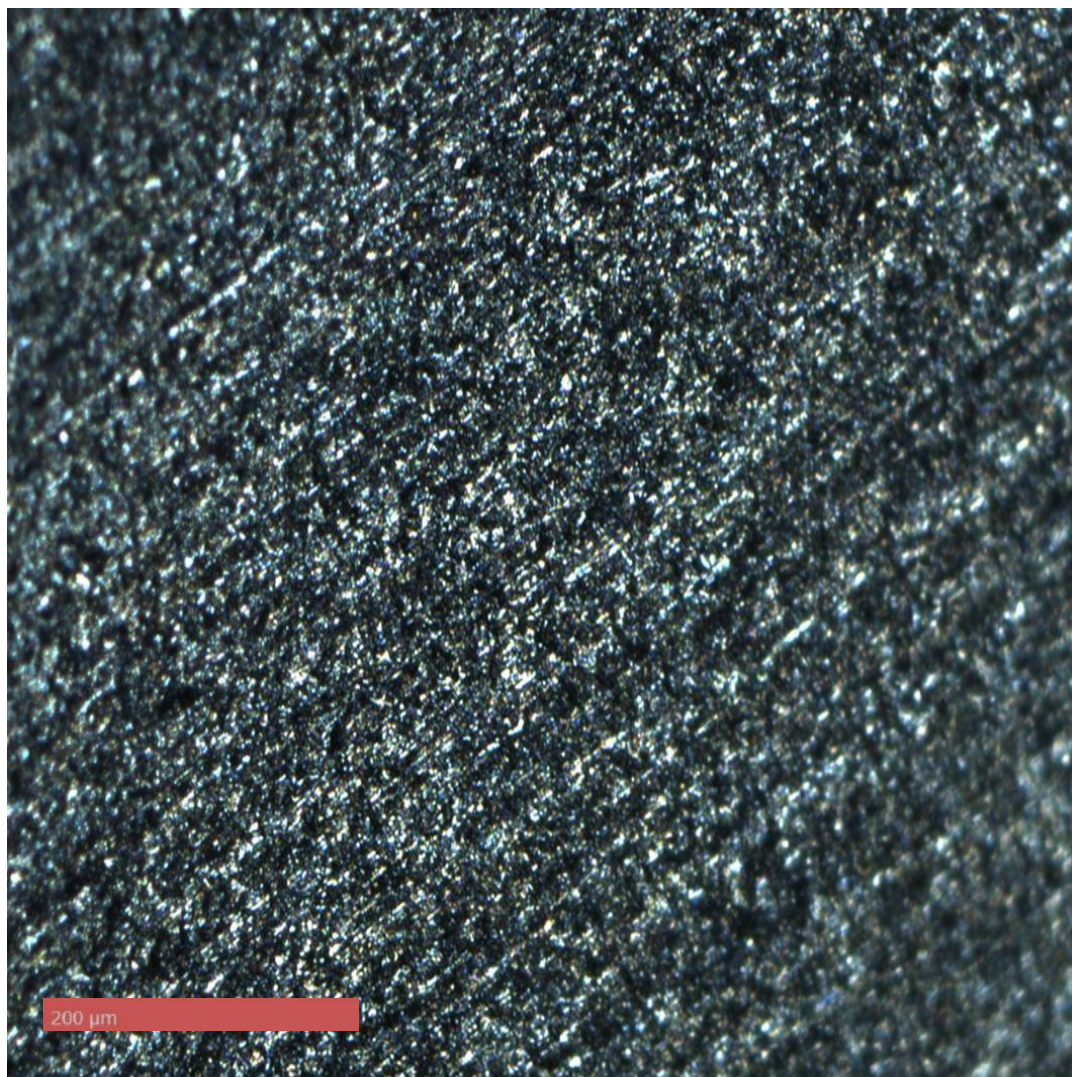


Figura 4-15 Microscopia óptica da superfície da amostra de Níobio anodizada a 30V, com aumento de 1011x.

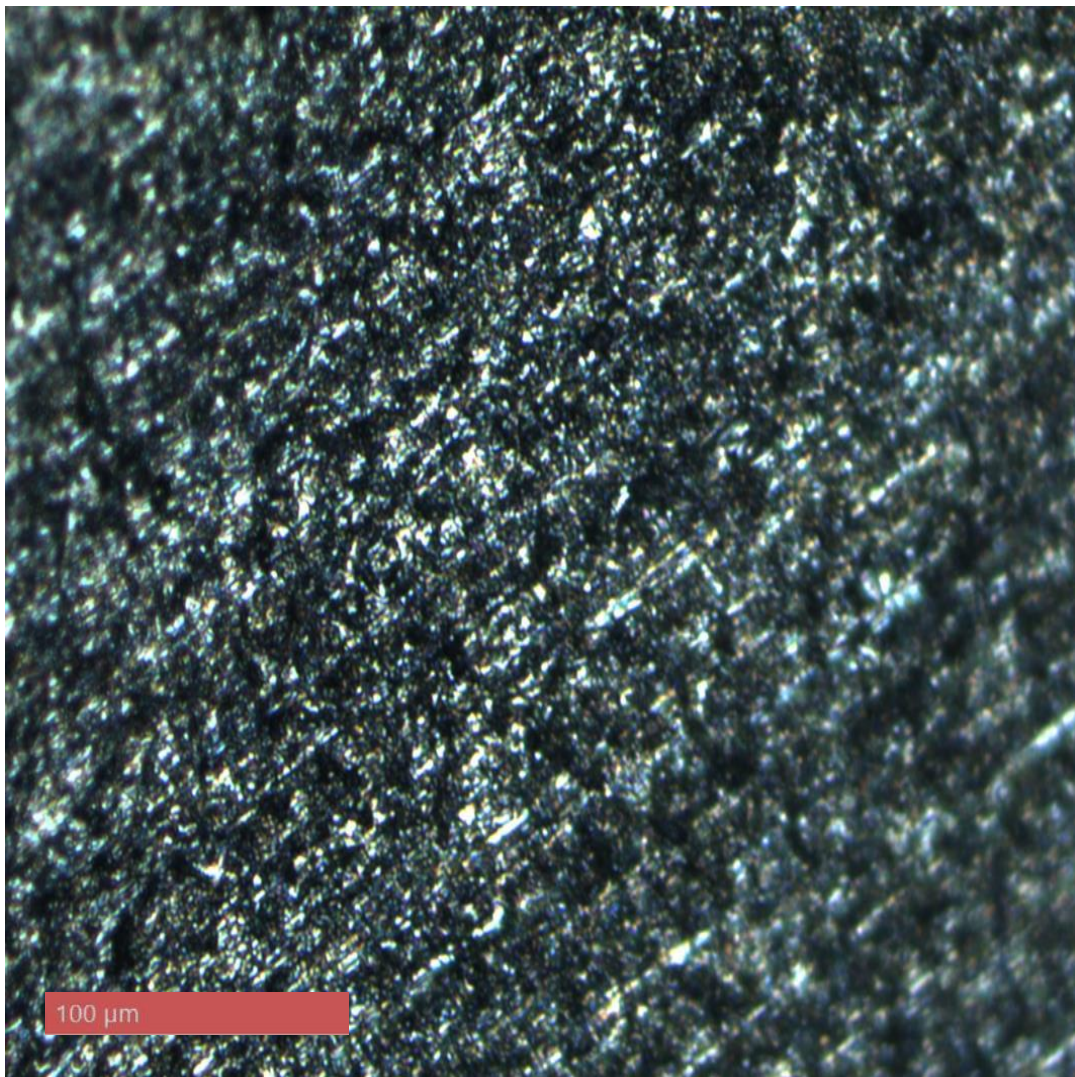


Figura 4-16 Quadro comparativo das colorações obtidas com a anodização do Nióbio.



4.3.2 Aço Inoxidável 316L

Já para o aço inoxidável, não houve mudança na coloração do material com a aplicação de uma voltagem. As linhas observadas com clareza nas imagens do inox 316L são por conta do lixamento da peça. À medida que se aumenta a voltagem de anodização, é possível notar a que os contornos de grão são revelados na amostra de aço inox. Na imagem com aumento de 1011x da amostra anodizada a 30V consegue-se ver bem os grãos (figura 4-22). Segundo o livro COLPAERT (2008, p. 522) estes grãos são característicos da estrutura austenítica do aço inoxidável 316L, mostrando que houve um ataque eletrolítico na superfície da amostra.

Figura 4-17 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L antes da anodização, com aumento de 500x.

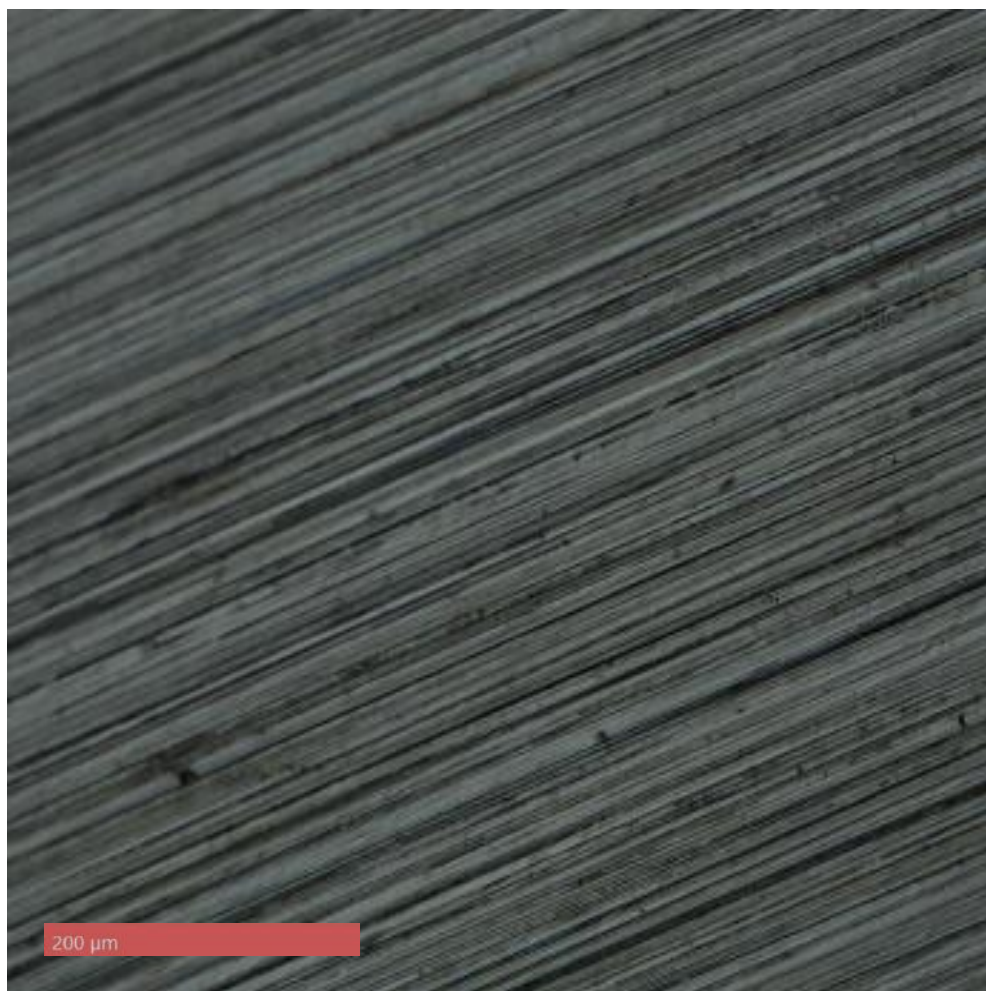


Figura 4-18 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L antes da anodização, com aumento de 1011x.

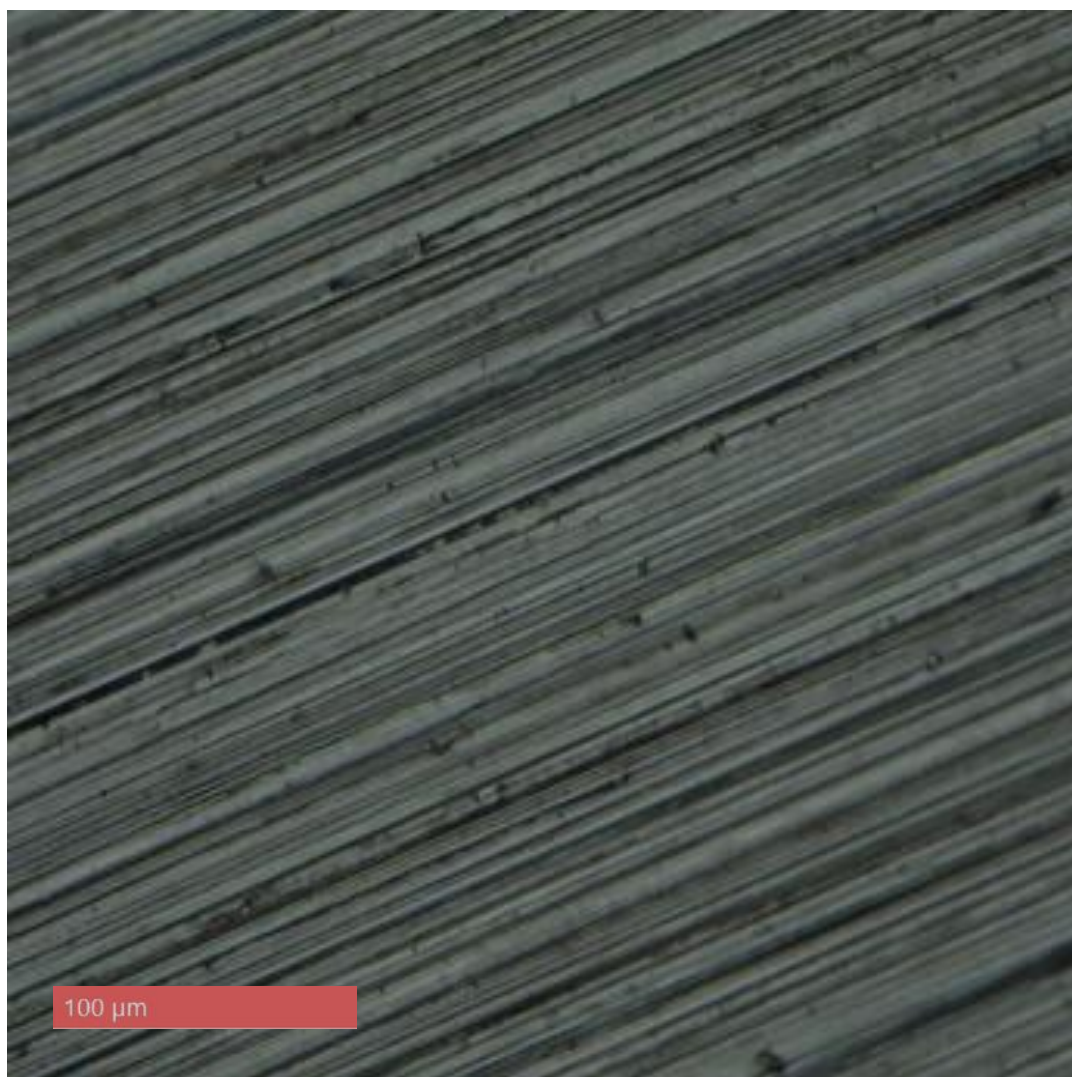


Figura 4-19 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L anodizado a 10V, com aumento de 500x.

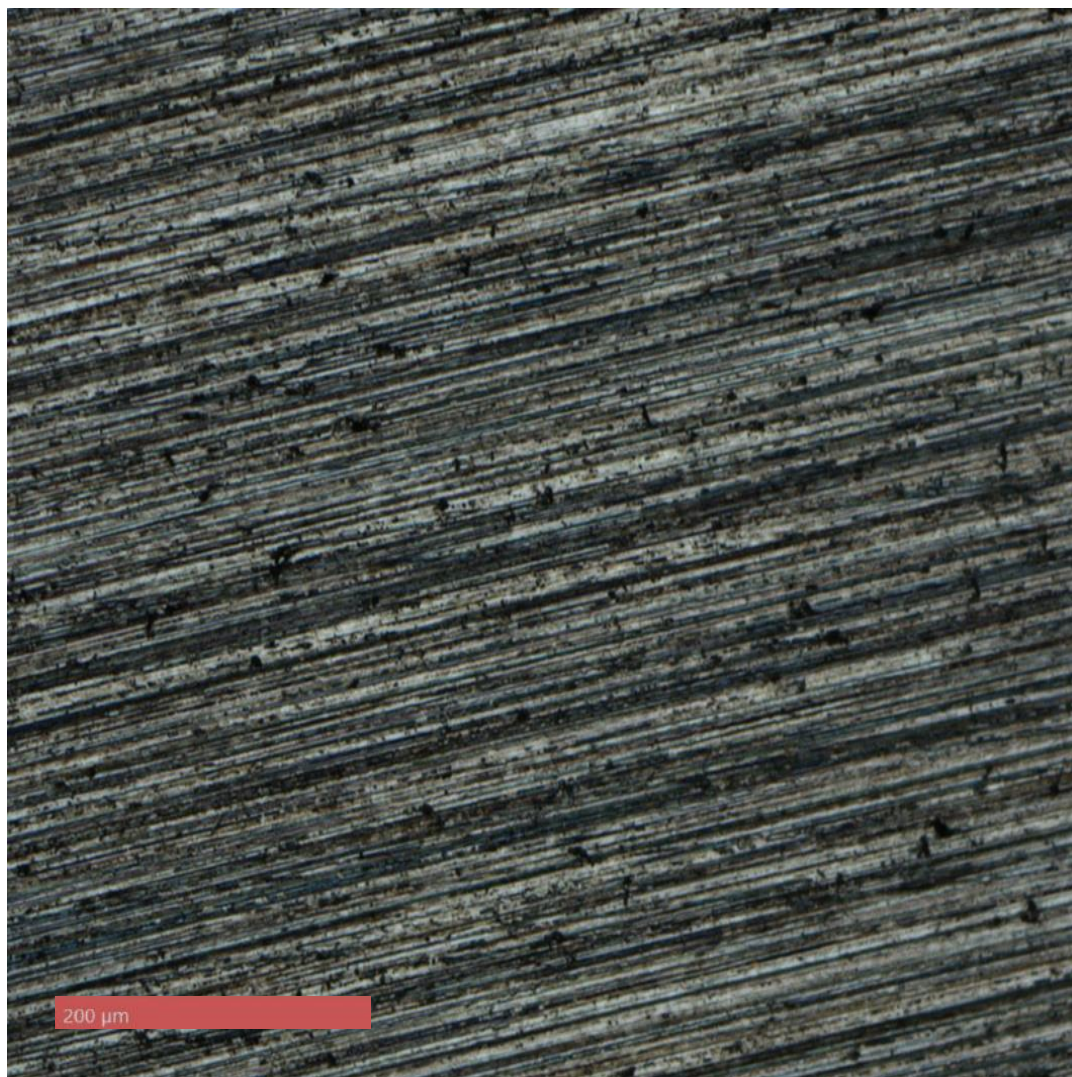


Figura 4-20 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L anodizado a 10V, com aumento de 1011x.

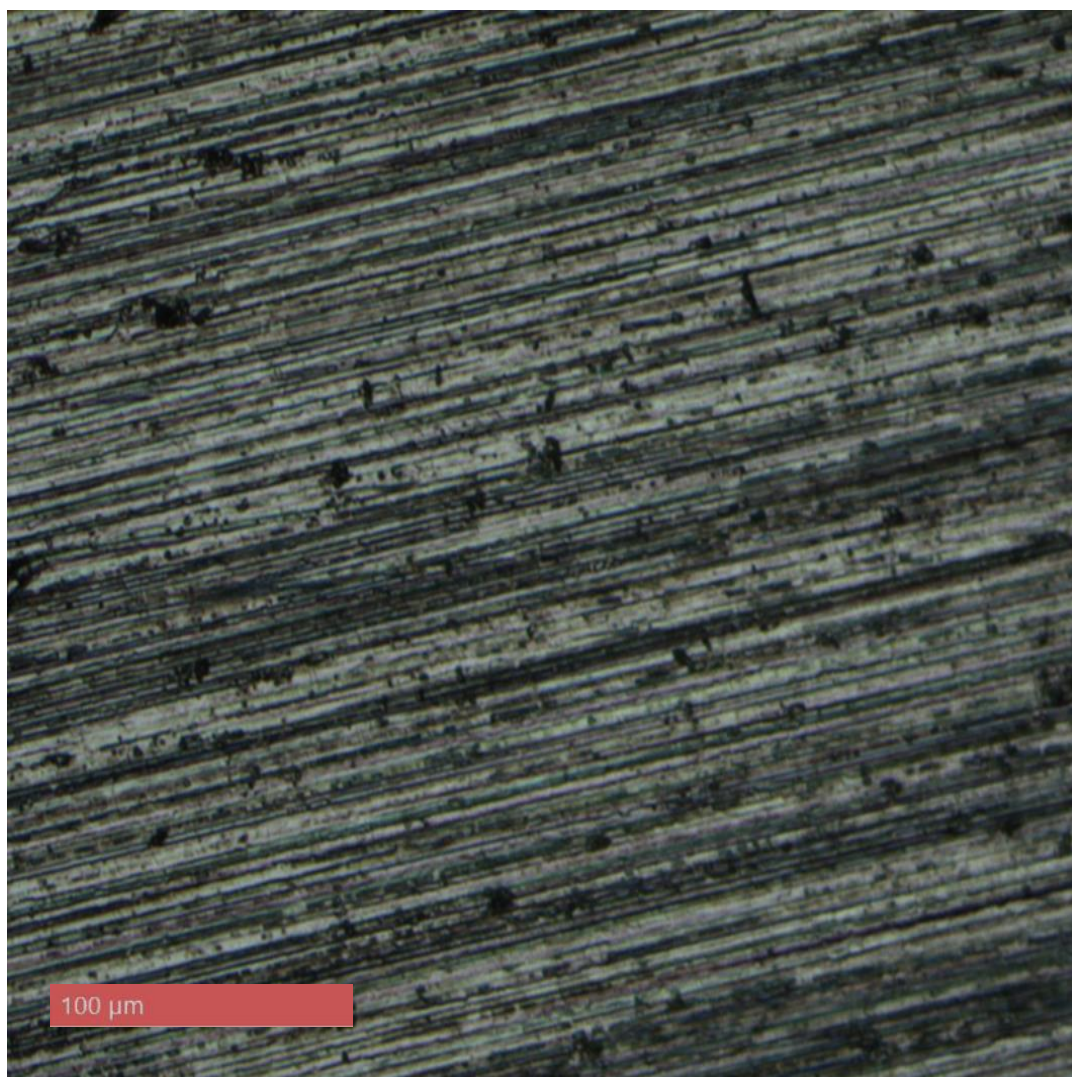


Figura 4-21 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L anodizado a 30V, com aumento de 500x.

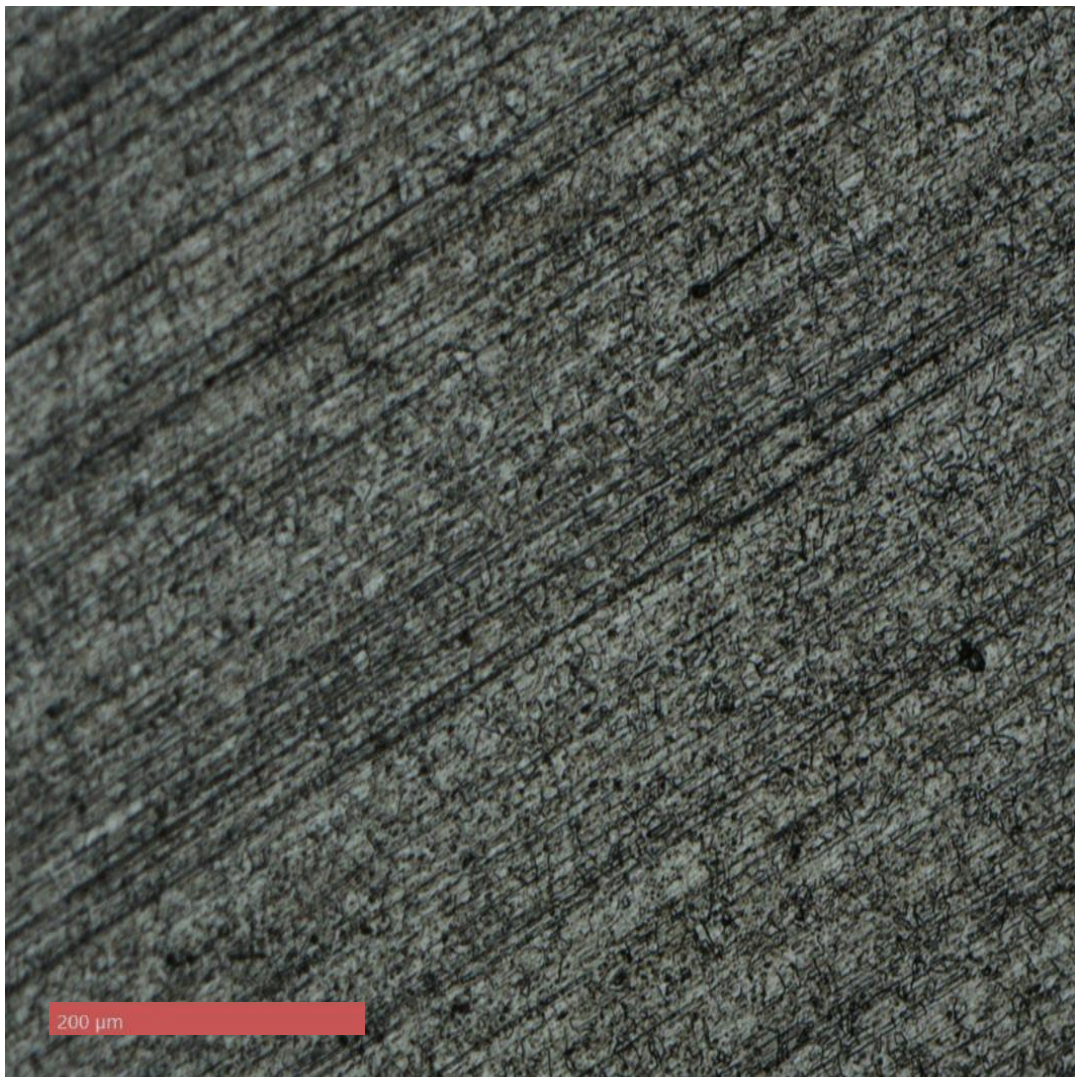
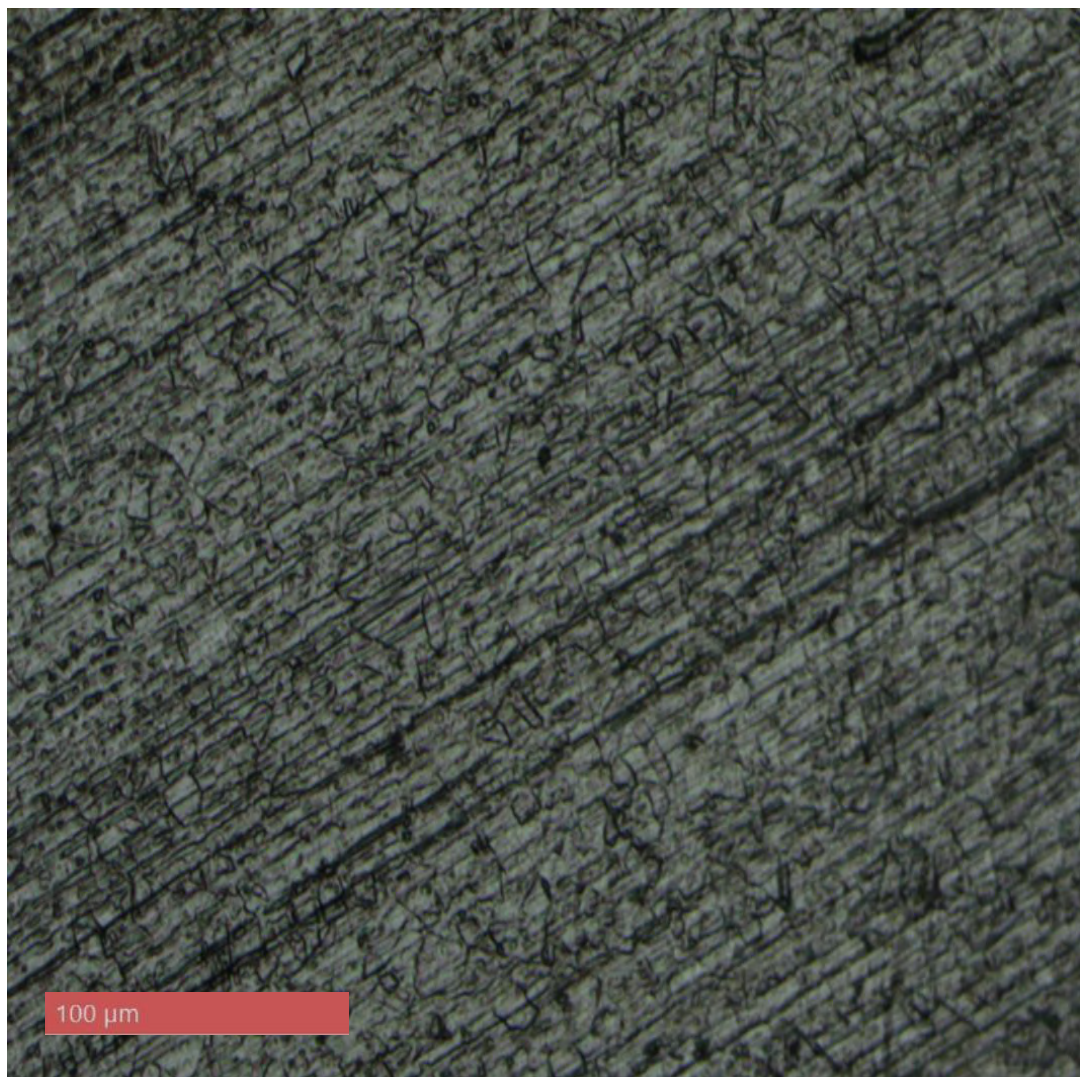


Figura 4-22 Microscopia óptica da superfície da amostra de Aço Inoxidável 316L anodizado a 30V, com aumento de 1011x.



4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

4.4.1 Nióbio

A frequência utilizada para selecionar a impedância imaginária foi retirada do ponto máximo de ângulo de fase em cada um dos cenários.

Como observado nas Figuras 4-23, 4-24 e 4-25 a impedância se mostrou maior para a condição de 30V, indicando uma maior resistência que pode ser justificada pela formação de uma camada de óxido com uma maior espessura devido a anodização, comparativamente aos outros ensaios. Isso vale para a amostra anodizada a 10V comparando com a peça metálica não anodizada.

À baixas frequências, o módulo de impedância encontrado corresponde a resistência de polarização ou a resistência do óxido de filme formado, é um parâmetro importante que determina a medida de proteção que o óxido tem. Optou-se por utilizar a frequência de 0,01 Hz. Quando se trabalha a altas frequências, encontra-se uma impedância menor, o que indica se tratar da região de interface do eletrólito e da superfície anodizada.

E pelos diagramas das Figuras 5-23, 5-24 e 5-25 pode-se verificar que para o branco e 10V, a camada de filme formada é a “b”, de acordo com o diagrama de bode para o Nióbio (PAN *et al*, 1998).

Figura 4-23 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para óxido de nióbio na condição não anodizada, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h.

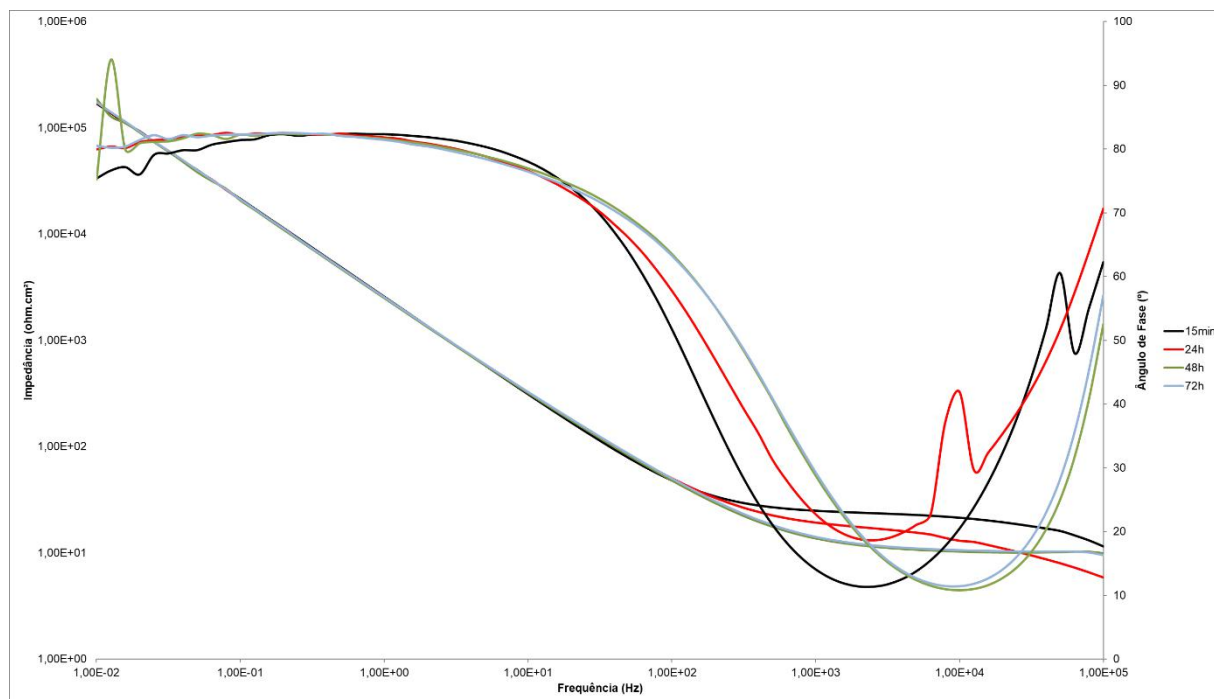


Figura 4-24 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para óxido de nióbio na condição de anodização a 10V, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h.

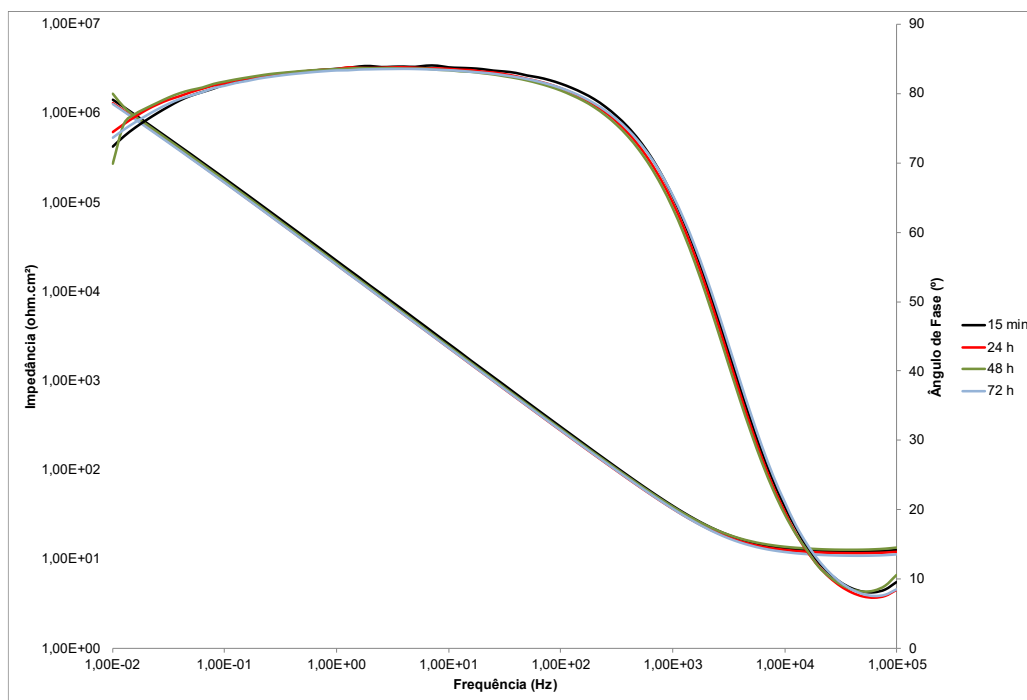
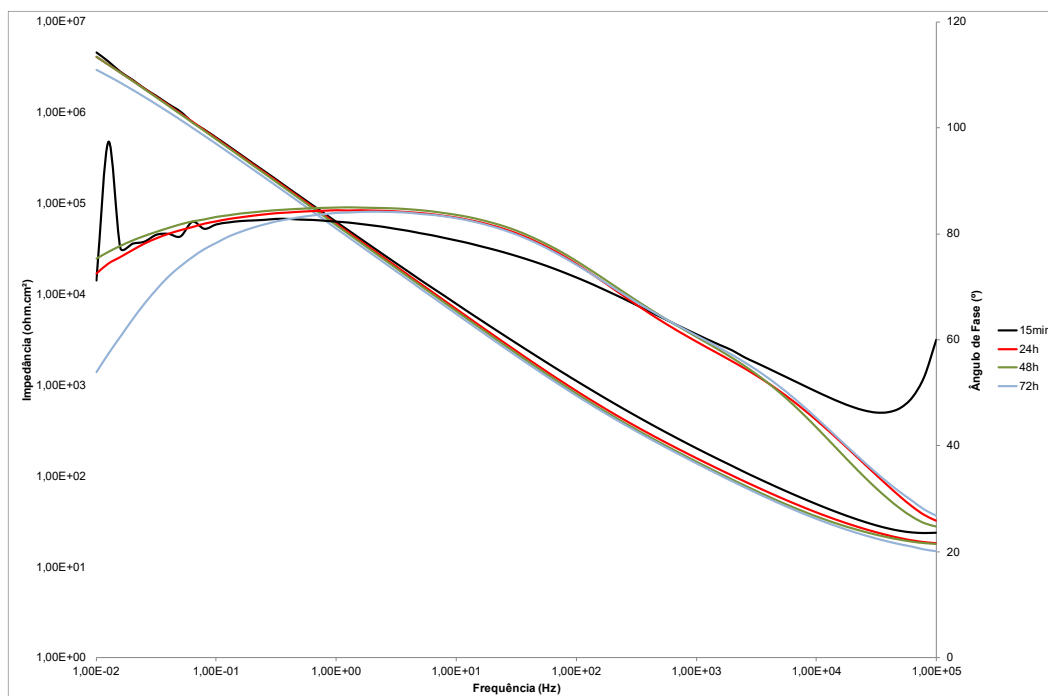
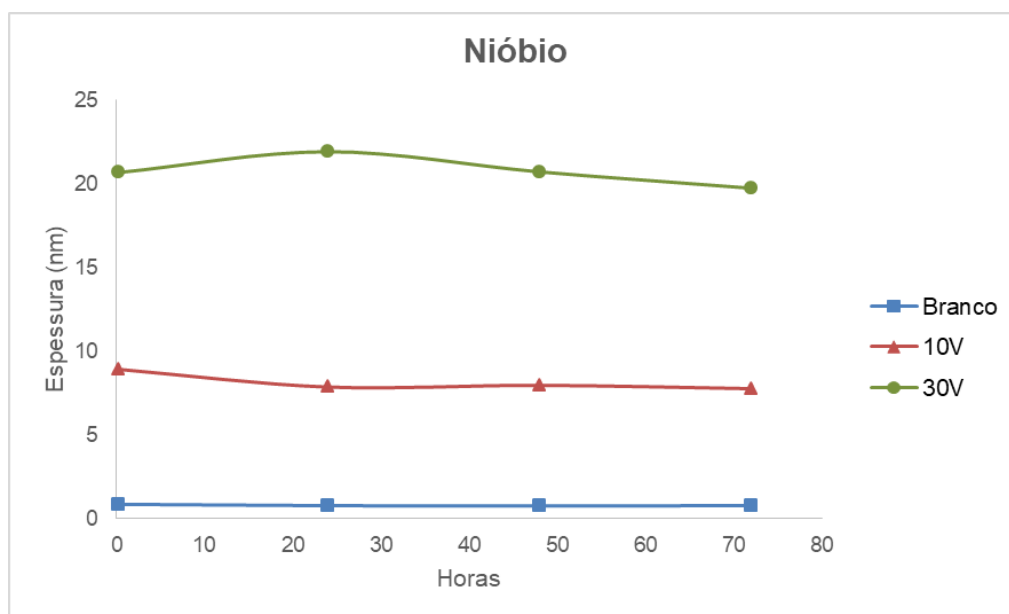


Figura 4-25 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para óxido de nióbio na condição de anodização a 30V, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h.



O diagrama com as espessuras da camada de óxido em cada tempo e para cada condição podem ser encontrados na Figura 4-26.

Figura 4-26 Gráfico com as espessuras da camada de óxido de nióbio obtidas para a amostra de nióbio em cada condição ao longo do tempo (determinada pela espectroscopia de impedância eletroquímica).



Vê-se pelos resultados, que a anodização com maiores voltagens resultam em uma maior espessura da camada de óxido formado, e para todas as condições (não anodizado e anodizado a 10V e 30V), a camada formada se manteve praticamente constante. Isso mostra que a exposição da superfície na solução salina nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h não afetou a camada anodizada, dando um bom resultado de proteção ao metal no tempo estudado.

4.4.2. Aço Inoxidável 316L

Assim como para o nióbio, a frequência utilizada para selecionar a impedância imaginária foi retirada do ponto máximo de ângulo de fase em cada um dos ensaios.

Como observado nas Figuras 4-27, 4-28 e 4-30 a impedância se mostrou maior para a condição de 30V, indicando uma maior resistência que pode ser justificada pela formação de uma camada de óxido com uma maior espessura devido a anodização, comparativamente aos outros ensaios. No ensaio de impedância para a peça anodizada à 10V, não foi observada uma diferença

significativa entre esta condição e a não anodizada, o que pode ser observado também nas figuras 4-27 e 4-29.

Também pelos diagramas das Figuras 4-27, 4-29 e 4-30 pode-se verificar que para todas as condições, tem-se a formação da camada de filme “b”, da mesma forma com que foi observado no diagrama de bode para o Nióbio. Para a condição não anodizada, consegue-se identificar a camada de filme formada a partir do diagrama de Nyquist, pois pelo diagrama de Bode não fica claro para a faixa de frequências utilizadas.

Figura 4-27 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 316L na condição não anodizada, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h.

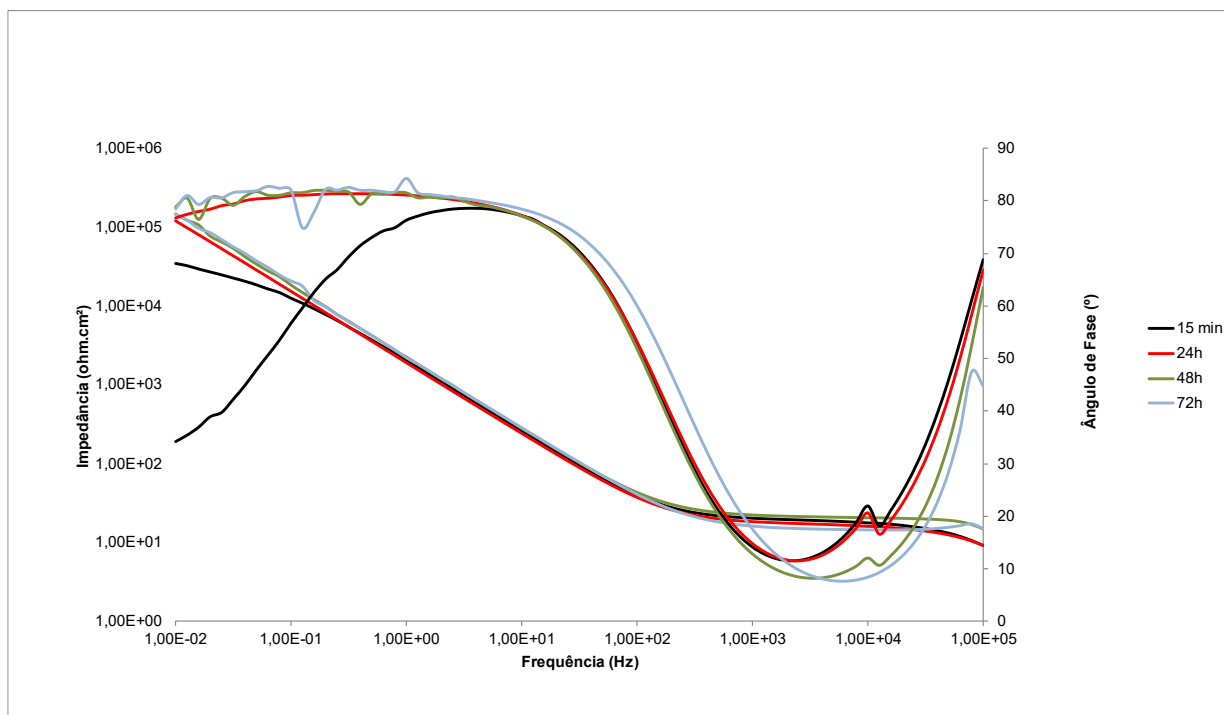
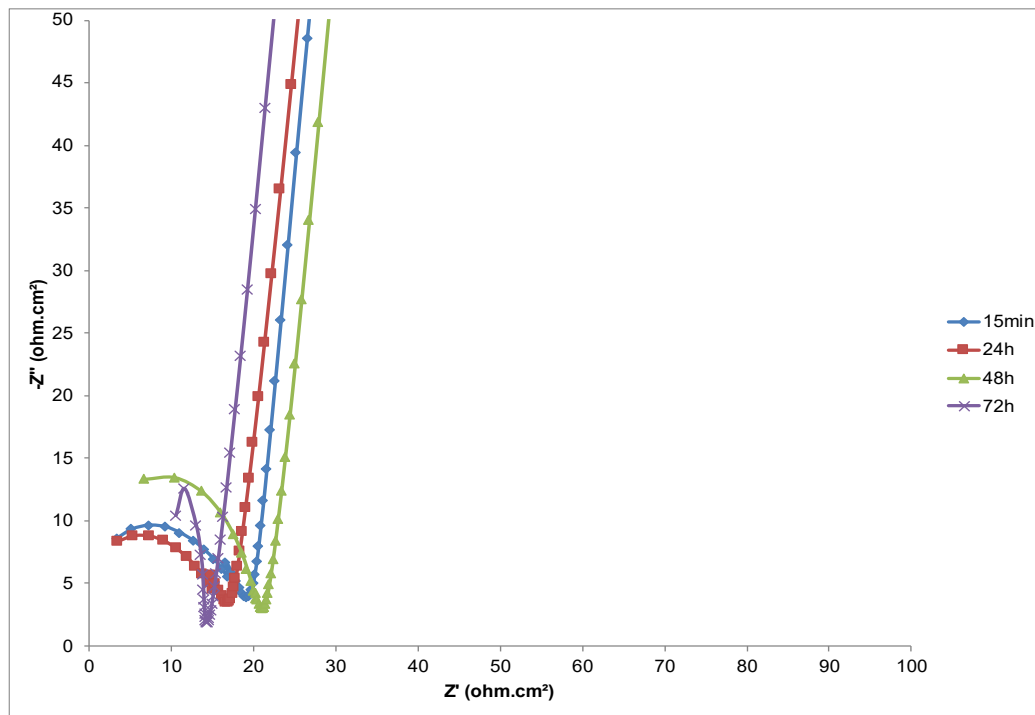


Figura 4-28 Diagrama de Nyquist plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 316L na condição não anodizada, nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h.



Pode-se observar que para o diagrama de Bode da Figura 4-27 mostra graficamente apenas um valor de capacitância pura, quando o ângulo de fase é máximo. Porém a partir do diagrama de Nyquist da Figura 4-28, é possível notar a existência de dois semicírculos, que comprovam a existência de dois valores de capacitância para aço inoxidável 316L, na condição não anodizada. Pelo diagrama de Bode não se consegue ter essa visão, por isso indica-se Nyquist para essa análise.

Figura 4-29 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 316L na condição de anodização a 10V nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h.

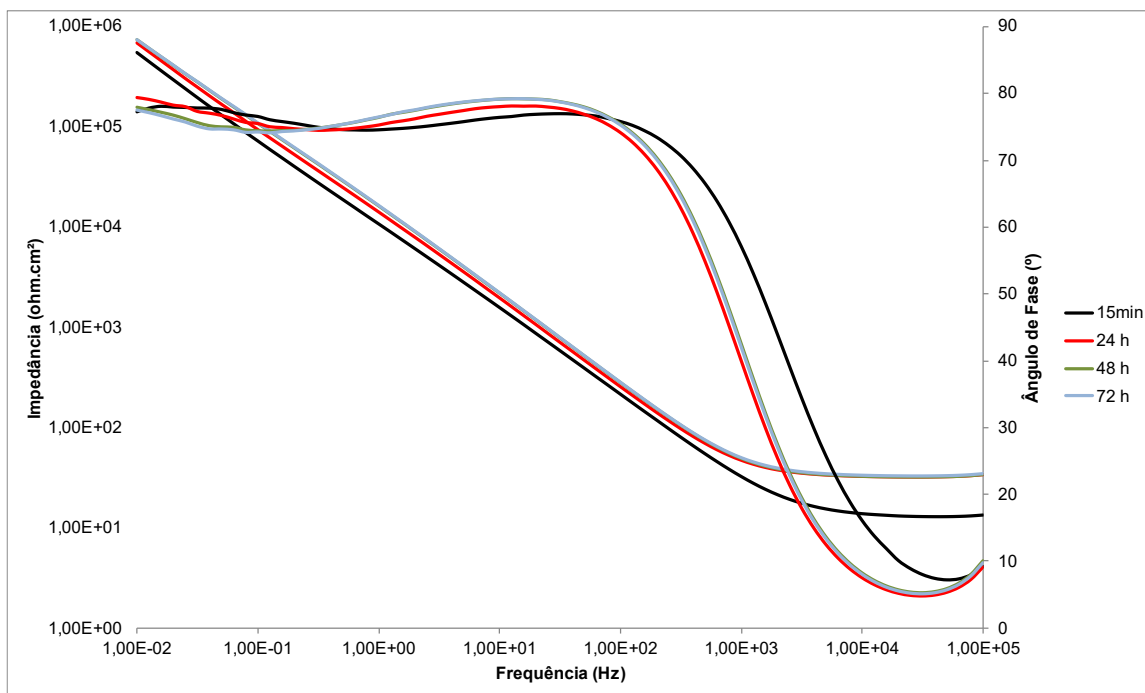


Figura 4-30 Diagrama de Bode plotado a partir dos resultados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 316L na condição de anodização a 30V nos tempos de 15 min, 24h, 48h e 72h.

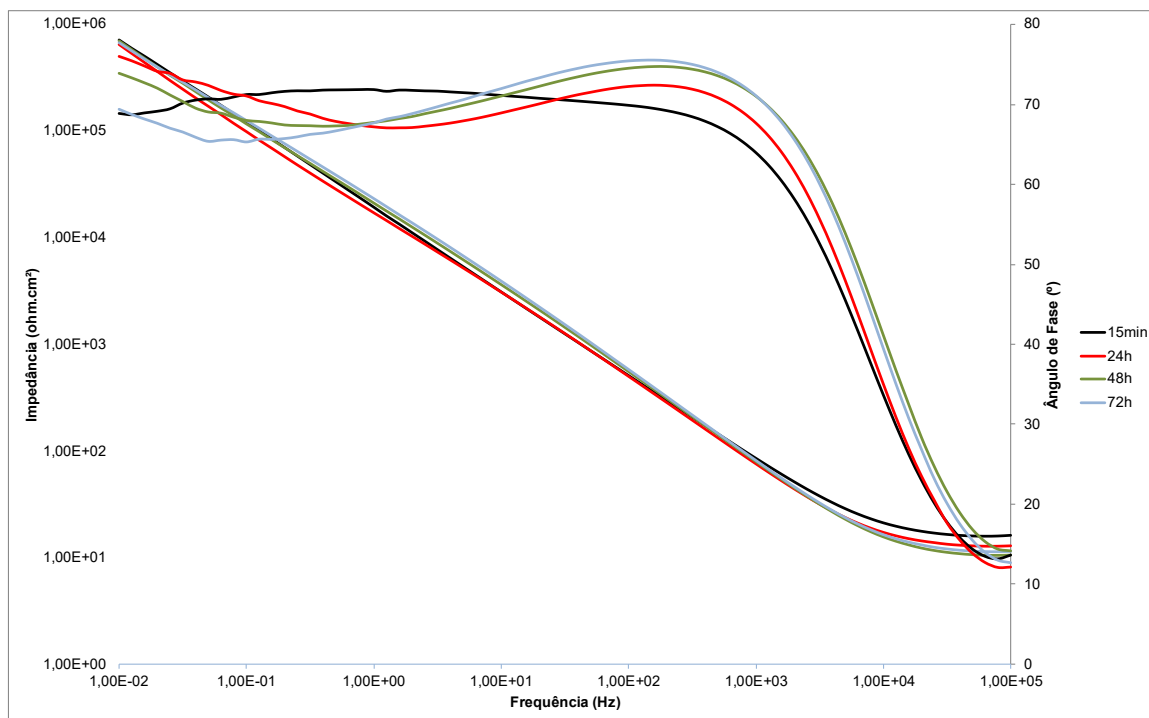
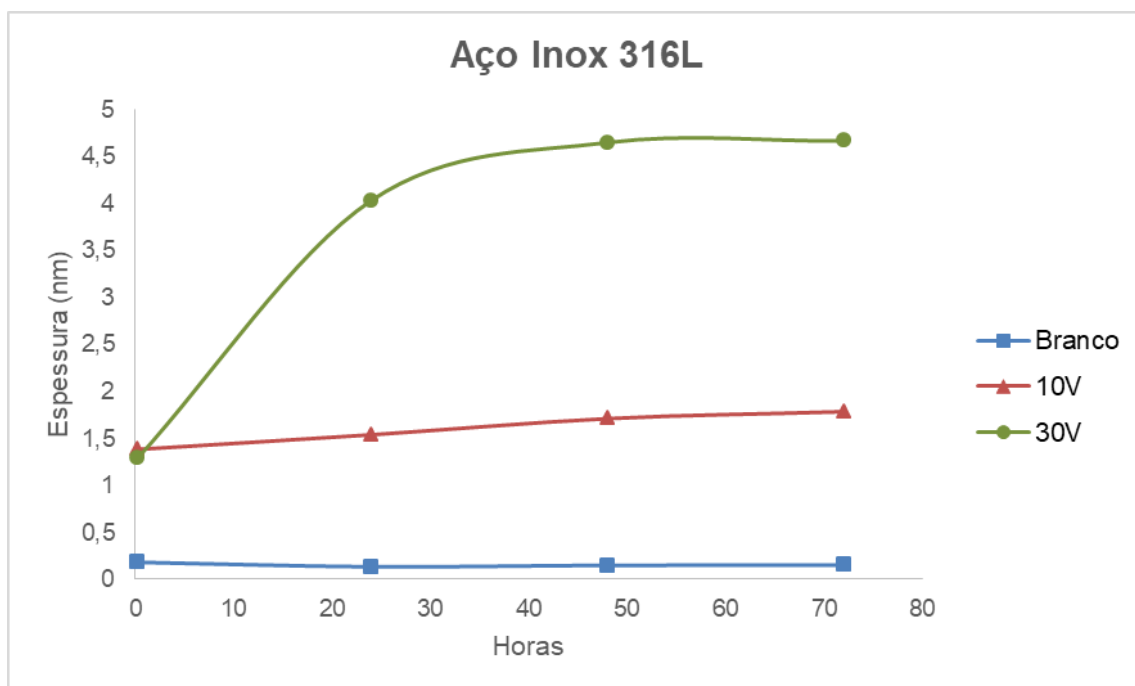


Figura 4-31 Gráfico com as espessuras da camada de óxido de cromo obtidas para a amostra de aço inox 316L em cada condição ao longo do tempo (determinada pela espectroscopia de impedância eletroquímica).



O gráfico com as espessuras da camada de óxido de cromo, em cada tempo e para cada condição pode ser encontrado na Figura 4-31.

Baseado no que foi observado na microscopia ótica, é possível perceber que a camada de óxido medida por impedância com o inox 316L corresponde a camada de passivação. A exceção do caso de 30V, onde pode ser observado um aumento da espessura com o tempo imerso em solução salina, as demais condições se mantiveram praticamente constantes.

Observa-se que a camada é menor que a do Nióbio devido as particularidades de cada material, e o fato de ter ocorrido um ataque eletrolítico ao invés de anodização para o aço inoxidável.

4.5 ESPESSURA CALCULADA PELA LEI DE FARADAY

A partir da equação 22, foi calculada a espessura da camada de óxido de nióbio formada, e a massa de aço inoxidável que sofreu o ataque eletrolítico. Os valores de constantes se encontram na tabela 4-2.

Tabela 4-2 Valores das constantes utilizadas para o cálculo da espessura do óxido de nióbio e a massa de aço inoxidável 316L que sofreu ataque eletrolítico.

Constante	Valor	Unidade	Fonte
$\epsilon \text{ Cr}_2\text{O}_3$	12,5	-	(FANG, 1963)
$\epsilon \text{ Nb}_2\text{O}_5$	57,5	-	(CLIMA, 2009)
ϵ_0	8,85E-12	$\text{C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2)$	(DIAS, 2014)
Área Anel	0,000111	m^2	-
MM Cr_2O_3	151,99	g/mol	-
MM Nb_2O_5	264,87	g/mol	-
Densidade Cr_2O_3	5,22	g/cm^3	-
Densidade Nb_2O_5	4,74	g/cm^3	-
Cte de Faraday	96479	C/mol	(MOORE, 1963)
N° Elétrons Cr_2O_3	6	-	-
N° Elétrons Nb_2O_5	10	-	-
Tempo	150	segundos	-

Foram feitos os cálculos de espessura da camada a partir das constantes e a densidade de corrente em cada tempo. Para o nióbio, como a densidade de corrente não foi constante ao longo do tempo (Figura 4-2 e 4-4), os cálculos de espessura da camada pela Lei de Faraday, foram realizados considerando a densidade de corrente em diferentes pontos do gráfico. O comportamento da espessura foi constante entre 100s e 300s, e se mostrou condizente com os dados encontrados experimentalmente.

Além disso, entende-se também que para realizar uma comparação com os valores encontrados através resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica, deve-se utilizar o tempo de 15 minutos, já que o cálculo pela Lei de Faraday não considera o tempo de repouso na solução salina, que ocorre em 24h, 48h e 72h.

Encontrou-se uma espessura de 5,37 nm para 10V e 12,94 nm para 30V, estando em linhas com os valores encontrados pela EIE, já que foram feitas considerações neste cálculo, como as constantes utilizadas e assume-se que há a formação de um único óxido de nióbio, quando na verdade são três tipos, com propriedades diferentes, como mostrado na Figura 2-27. Sendo assim, conclui-se

que é possível utilizar a Lei da Faraday como forma aproximada do cálculo da espessura da camada de óxido nióbio formada, nas condições trabalhadas.

Já para o aço inoxidável 316L, pelo observado em microscopia, que houve ataque eletrolítico da superfície e pelos valores de impedância encontrados, acredita-se que os valores de espessura medidos são da camada passiva.

Desta forma, acredita-se que houve perda de massa, devido ao ataque, de 29,97 mg, na condição de 10V, e 134,79 mg, na condição de 30V, valores obtidos com a mesma equação de Faraday, só que na forma da equação (21). As condições de cálculo foram semelhantes às utilizadas para o Nióbio, entre o tempo de 100s e 300s. Esse resultado não pode ser comparado à espectroscopia de impedância eletroquímica, já que este considera a espessura da camada de óxido formada por passivação, e não pela anodização realizada. Mas é possível, teoricamente, calcular a massa perdida da superfície de aço inox, como feito acima.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

Com base nos experimentos realizados no presente trabalho de conclusão de curso, conclui-se que:

Os resultados dos experimentos mostraram que a anodização do nióbio a baixa voltagem resulta na formação de uma película de óxido de nióbio, que funciona como uma barreira, protegendo o interior do metal de agentes corrosivos. Além disso, a morfologia da superfície de óxido de nióbio tem um caráter bastante peculiar, devido a sua mudança de cores em diferentes voltagens, sendo interessante para ser utilizado como revestimento, para joias, por exemplo.

A anodização do Nióbio se mostrou eficiente e benéfica, sendo uma técnica possível de se utilizar como forma de prevenção de corrosão. Em contrapartida, para o aço inoxidável não se conseguiu realizar a anodização, pois este sofreu um ataque eletrolítico.

Os resultados encontrados pela Lei de Faraday, para a espessura da camada de óxido de nióbio formada, se mostraram próximos do resultado experimental, o que mostra um modelo eficiente para determinação prévia dessa informação, nas condições trabalhadas.

Já para o aço inoxidável, a anodização não foi observada, pelo fato de ter ocorrido um ataque eletrolítico. Mas ainda assim, obteve-se a formação da camada de óxido devido a passivação da superfície, e ela se manteve estável durante todo o período de experimento.

Já para o aço inoxidável 316L, como ocorreu um ataque eletrolítico, não foi possível calcular a espessura da camada, já que esta foi formada por passivação. Diante desse cenário foi proposto o cálculo da massa de aço inoxidável que sofreu o ataque eletrolítico. Porém, não é possível fazer um comparativo, como no caso do Nióbio, com a espectroscopia de impedância eletroquímica, já que ela nos informa a espessura formada, e não perdida.

5.2 RECOMENDAÇÕES

Ademais, uma recomendação de próxima etapa desse processo é o estudo em voltagens maiores, sugestão de 100V, e utilizar como eletrólito de anodização uma solução alcalina a fim de entender o comportamento da formação de óxido em diferentes condições, a fim de otimizar o processo.

É preciso avaliar diferentes condições para realização para mapear as condições ótimas de anodização para o Nióbio, e condições em que o Aço inoxidável possa ser anodizado. Recomenda-se também a realização de experimentos com maiores concentrações de ácido sulfúrico, por exemplo, 1M, 3M etc. E averiguar as anodizações em temperaturas maiores e por um tempo de anodização maior.

Além disso, com a ajuda de uma microscopia eletrônica de varredura (MEV), com elétrons secundários, por exemplo, será possível compreender melhor a superfície das amostras oxidadas e metálicas, ou outras técnicas que auxiliem no entendimento da topografia da superfície. Recomenda-se também medir a espessura da camada de outras formas, como por exemplo, através do equipamento GDOES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*), aplicado por PAN, ou por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, ou X-ray photoelectron spectroscopy – XPS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral 2017**. [s.l]: Ministério de Minas e Energia, 2017.

ALUMINUM ANODIZING COUNCIL. **What is Anodizing? Anodizing...The Finish Choice**. [s.l]: Aluminum Anodizing Council, "s.d.". Disponível em: <<https://www.anodizing.org/page/what-is-anodizing>>; Acesso em: 15 dez. 2021.

ALVES, A.R.; COUTINHO, A.R.; **The Evolution of the Niobium Production in Brazil**. Materials Research: 2015; 18(1): 106-112.

ALVES, N.P.; TOKORO, R. **Estudo e desenvolvimento de eletrodos de Nb/Nb₂O₅ visando aplicações em determinações de pH**. São Paulo. Universidade de São Paulo, 1999.

ARAÚJO, J.V.S.; SILVA, R.M.P.; KLUMPP, R.E.; COSTA, I. **O processo de anodização do alumínio e suas ligas: Uma abordagem histórica e eletroquímica**. Química Nova, n. 44 (08), 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE. **Curso Básico de Galvanoplastia**. [s.l.] : Associação Brasileira de Tratamento de Efluentes, 5a ed., 1988.

ASTM B457-67, **Measurement of Impedance of Anodic Coatings on Aluminum**: American Society for Testing and Materials, 2018.

ATLAS Steels Technical Department. **The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels**, Melbourne, 2013. Disponível em <<http://www.atlassteels.com.au/documents/Atlas%20Technical%20Handbook%20rev%20Aug%202013.pdf>>. Acesso 01 de Dezembro de 2021.

BARD. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. Chemical Reviews, v.41, n.3, p.441-501, 1947.

BIESTEK, T., WEBER, J. **Electrolytic and chemical conversion coatings a concise survey of their production properties and testing**. Redhill: Portcullis Press Limited, 1976.

BRASIL MINING SITE. **Processo de corrosão faz com que 30% da produção mundial de ferro e aço seja desperdiçada**. [s.l.]: Brasil Mining Site, 2020. Disponível em: <<https://brasilminingsite.com.br/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada/>>. Acesso em: 11 dez. 2021.

BROOKINS, D. G., **Eh-pH Diagrams for Geochemistry**. 1988, Springer-Verlag, ISBN 0-387-18485-6.

BRUZIQUESI, C.G.O.; BALENA, J.G.; PEREIRA, M.C.; SILVA, A.C.; OLIVEIRA, L.C.A. **Nióbio: Um Elemento Química Estratégico para o Brasil**. Química Nova, Vol. 42, nº 10, 1184-1188, 2019.

CARBÓ, H.M. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. São Paulo: Arcelor Mittal, jan. 2008.

CERNIAK, S.N. **Estudo e desenvolvimento de um capacitor eletrolítico de nióbio**. Master, Universidade Federal do Rio de Grande do Norte, 2011.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**, 6ª. São Paulo: ABM, 1988.

CLIMA, S. et al, **Dielectric Response of Ta₂O₅, NbTaO₅ and Nb₂O₅ from First-Principles Investigations**, ECS Transactions, 19 (2) 729-737, 2009.

COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. São Paulo: Editora Blucher, 2008.

CORDEIRO, C.T. **Avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica do efeito corrosivo de biodiesel puro e misturas em alumínio**. São Luis, Universidade Federal do Maranhão, 2013.

DIAS, P.A.G. **Caracterização de propriedades eletromagnéticas de substratos dielétricos e magnéticos em alta frequência**. Instituto Nacionado de Pesquisas Espaciais (INPE), 2014.

FANG, P. H.; BROWER W. S., **Dielectric Constant of Cr₂O₃ Crystals**, Phys. Rev. 129, 1963.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A., A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos, **Revista Virtual da Química**, v.6, n. 2, p 293-309, dez. 2013.

FERRAZ, C.L.; SAGGIORO, P.C.; GODOY, G.C.D., JÚNIOR, R.B.O. **Análise do comportamento da resistência à corrosão do aço AISI 316 termicamente tratado**. Revista Petra, Belo Horizonte, jan./jul. 2018. v4, p. 23-40.

GRAHAME, D. C. **The electrical double layer and the theory of electrocapillarity**. Chemical Reviews, v.41, n.3, p.441-501, 1947.

GENTIL, V.; CARVALHO, L.J. **Corrosão**, 7ª. Rio Janeiro: LTC, 2022.

GRAHAM, R.A.; SUTHERLIN, R.C. **Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications**. [s.l: s.n.], 2006.

GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybopdy**..Karmiel: Springer, 2010.

GROYSMAN, A. **Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels: Identification, Monitoring and Solutions**. Tel Aviv: Springer, 2014.

JARDIM, W.J. **Controle e avaliação de eletrodos de Nióbio/Óxidos de Nióbio para a determinação de potenciométricas**. Mestre, Universidade de São Paulo, 2018.

JEONG, C. **A study on functional hydrophobic stainless steel 316L using single-step anodization and a self-assemble monolayer coating to improve corrosion resistance**. Coatings, Busan, 2022.

KOCH, G.; VARNEY, J.; THOMPSON, N.; MOGHISSI, O.; GOULD, M.; PAYER, J. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Nace International, Texas, 2016.

LEVINE, I.N. **Physical Chemistry**. 6^a ed. New York: McGraw Hill, 2009.

LI, G.; DING, Y.; XU, H.; JIN, J.; SHI, B. Characterization and release profile of (Mn,Al)-bearing deposits in drinking water distribution systems. **Chemosphere**, n.197, p.73-80, 2018.

LOPES, O.F.; MENDONÇA, V.R.; SILVA, F.B.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. **Óxidos de Nióbio: Uma visão sobre a síntese de Nb/Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea**. Química Nova, v. 38, n. 1, 2015.

MARANHÃO, S.L.A.; TORRESI, R.M. **Filmes de óxidos anódicos de nióbio: efeito eletrocromico e cinética da reação de eletro-intercalação**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 1997.

MENEGHESSO, A.A. **Corrosão e Proteção**. 2006. Disponível em <<https://www.italteco.com.br/processo-de-anodizacao>> . Acesso em 25/01/2022.

MOORE, W.J. **Physical Chemistry**. 4^a ed. Indiana: Longmans, 1963.

OLIVEIRA, L.C. **Estudo do processo de anodização**. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 2016.

PAN, J.; LEYGRAF, C.; JARGELIES-PETTERSSON, R.F.A.; LINDÉN, J. **Characterization of High-Temperature Oxide Filmes on Stainless Steels by Electrochemical-Impedance Spectroscopy**. *Oxidation of Metals*, v. 50, n. 516, 1998.

POURBAIX, Marcel. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. New York: Pergamon Press, 1966. 644 p.

POYNER, J. **Electroplating: Workshop Practices Series**. Hertfordshire: Argus Books, 1987.

QUELHAS, K.A.S.; **Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico**. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

ROBIN, A. **Corrosion behavior of niobium in sodium hydroxide solutions**. *Journal of Applied Electrochemistry*. [s.l]: v. 34, n. 6. p. 623-629, 2004.

RIEDER, E.S.; BRUSAMARELLO, V.; BIANCHI, A.L.; BALBINOT, A.,. **SciELO Brasil**, 2009. Disponível em <<https://doi.org/10.1590/S1517-70762009000300012>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2022.

ROBERGE, P.R. **Corrosion Engineering: Principles and Practice**. EUA: McGraw Hill, 2008.

RUNGE, J.M. **The Metallurgy of Anodizing Aluminum: Connecting Science to Practice**. Chicago: Springer, 2018.

SILVA, G.C. **Comportamento eletroquímico do crômio em soluções contendo íons cloreto**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2000.

SILVA, A.G.S.G.; PONTE, H.P.; PASCHUK, A. **Estudo da Influência do Hidrogênio Permeado nas Propriedades Eletroquímicas do Nb/Nb₂O₅ para o Desenvolvimento de um Sensor**. Campinas, 4º PDPETRO, 2007.

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. 2ª. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

VALÉRIO, M.B. **Relatório Final de Estágio Supervisionado**. Rio de Janeiro, [s.n], 2018.

WARTHA, E.J.; FILHO, N.J.G.; JESUS, R.M., O experimento da gota salina e os níveis de representação em química, **Didáctica de la Química**, v.40, n. 1, p55-61, nov. 2011.

WERNICK, S. **The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys**. 5 ed. Vol. 1; ASM International, 1987

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.