



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias

Gilberto de Souza Freitas

Influência dos eletrólitos fosfato de sódio (Na_3PO_4), hidróxido de amônio (NH_4OH) e ácido fosfórico (H_3PO_4) nas propriedades morfológicas dos filmes de óxido de nióbio obtidos por anodização eletrolítica

Rio de Janeiro

2024

Gilberto de Souza Freitas

Influência dos eletrólitos fosfato de sódio (Na_3PO_4), hidróxido de amônio (NH_4OH) e ácido fosfórico (H_3PO_4) nas propriedades morfológicas dos filmes de óxido de nióbio obtidos por anodização eletrolítica

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Martins Ferreira

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Roberta Gaidzinski

Rio de Janeiro

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CZO

F866

Freitas, Gilberto de Souza

Influência dos eletrólitos fosfato de sódio (Na_3PO_4), hidróxido de amônio (NH_4OH) e ácido fosfórico (H_3PO_4) nas propriedades morfológicas dos filmes de óxido de nióbio obtidos por anodização eletrolítica / Gilberto de Souza Freitas - 2023.

90 f.

Orientador: Carlos Alberto Martins Ferreira

Coorientadora: Roberta Gaidzinski

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

1. Ciência e Tecnologia de Materiais - Teses. 2. Anodização - Teses. 3. Eletrólitos - Teses. 4. Nióbio – Teses. 5. Óxido de Nióbio – Teses. 6. Propriedades morfológicas – Teses. I. Ferreira, Carlos Alberto. II. Gaidzinski, Roberta . III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias. IV. Título.

CDU 620

Bibliotecária: Joice Soltosky Cunha – CRB 7 5946

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que cite a fonte.

Assinatura

Data

Gilberto de Souza Freitas

Influência dos eletrólitos fosfato de sódio (Na_3PO_4), hidróxido de amônio (NH_4OH) e ácido fosfórico (H_3PO_4) nas propriedades morfológicas dos filmes de óxido de nióbio obtidos por anodização eletrolítica

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em: 22 de março de 2024.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Martins Ferreira (Orientador)
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Prof^a. Dr^a. Roberta Gaidzinski (Coorientadora)
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Prof^a. Dr^a. Neyda de la Caridad Om Tapanes
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Prof^a. Dr^a. Wilma Clemente de Lima Pinto
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Prof. Dr. Luís Eduardo Terra de Almeida
Universidade Federal Fluminense

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às mulheres da minha vida: minha esposa Flávia e seu companheirismo infinito, minha filha Clara com seu carinho e compreensão e minha mãe Tereza (*in memoriam*) que, de onde estiver, está compartilhando comigo a satisfação de ter chegado até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao Pai Celestial pelas oportunidades de engrandecer meus estudos, pelas pessoas tão dispostas a me ajudar que encontrei pelo caminho e pela vontade de continuar, mesmo nos momentos mais complicados.

Ao meu pai Ary Roberto de Freitas pela base da minha formação moral e intelectual e pelos anseios que me motivaram.

Ao Irmão e amigo Emerson de Barros Duarte e ao Prof. Dr. Luís Eduardo Terra de Almeida pelo apoio, pela inspiração, pela motivação e pelas orientações.

Ao amigo Victor Hugo Criado Berbert por sempre acreditar em minhas ideias e botar a mão na massa junto comigo, sem hesitação, para fazê-las acontecer.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Alberto Martins Ferreira, pela parceria, pelo incentivo e pelas valiosas orientações durante esta jornada.

À minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Roberta Gaidzinski, pelas ideias, orientações e pela constante ajuda em todos os momentos que precisei.

À Prof^ª. Dr^ª. Neyda de la Caridad Om Tapanes e à Prof^ª. Dr^ª. Wilma Clemente de Lima Pinto pela assistência desde o início do curso.

À Casa da Moeda do Brasil pela confiança mútua e pela colaboração durante os desenvolvimentos de projetos desafiadores nestes 18 anos de relação profissional.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração e ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas pela constante atenção e colaboração em diversos projetos importantes, em especial, no trabalho apresentado nesta dissertação.

Todas as vitórias ocultam uma abdicação.

Simone de Beauvoir

RESUMO

FREITAS, Gilberto de Souza. **Influência dos eletrólitos fosfato de sódio (Na_3PO_4), hidróxido de amônio (NH_4OH) e ácido fosfórico (H_3PO_4) nas propriedades morfológicas dos filmes de óxido de nióbio obtidos por anodização eletrolítica.** 2024. 90 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2024.

O nióbio, amplamente utilizado na indústria devido às suas propriedades, pode formar camadas de óxido por meio da anodização eletrolítica. No entanto, a influência específica das condições de anodização sobre as propriedades das camadas de óxido ainda não foi completamente compreendida. A ampliação dessa compreensão tem o potencial de contribuir para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades aprimoradas para aplicações específicas. Investigou-se a influência dos tipos de eletrólitos nas propriedades morfológicas de filmes de óxido de nióbio obtidos por anodização eletrolítica. Soluções de fosfato de sódio, hidróxido de amônio e ácido fosfórico, nas concentrações de 0,1 M, 0,5 M e 1 M, foram testadas na anodização de amostras de nióbio em 80 V e 150 V. A análise por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia Raman revelou que filmes de óxido de nióbio foram obtidos com sucesso em soluções de ácido fosfórico e fosfato de sódio, com maior regularidade observada em concentrações e tensões elétricas mais elevadas. No entanto, a anodização em soluções de hidróxido de amônio não resultou na formação de filmes de óxido de nióbio em ambas as tensões elétricas. A composição e a concentração dos eletrólitos influenciam a viabilidade do processo de anodização eletrolítica e as propriedades dielétricas dos filmes formados. A concentração dos eletrólitos afeta diretamente a sua condutividade e o comportamento das reações.

Palavras-chave: Anodização. Eletrólitos. Nióbio. Óxido de Nióbio. Propriedades Morfológicas.

ABSTRACT

FREITAS, Gilberto de Souza. **Influence of sodium phosphate (Na_3PO_4), ammonium hydroxide (NH_4OH) and phosphoric acid (H_3PO_4) electrolytes on the morphological properties of niobium oxide films obtained by electrolytic anodization.** 2024. 90 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2024.

Niobium, widely used in industry due to its properties, can form oxide layers through electrolytic anodizing. However, the specific influence of anodizing conditions on the properties of oxide layers has not yet been fully understood. Expanding this understanding has the potential to contribute to the development of new materials with enhanced properties for specific applications. The influence of electrolyte types on the morphological properties of niobium oxide films obtained by electrolytic anodizing was investigated. Sodium phosphate, ammonium hydroxide, and phosphoric acid solutions at concentrations of 0.1 M, 0.5 M, and 1 M were tested in the anodizing of niobium samples at 80 V and 150 V. Analysis by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy revealed that niobium oxide films were successfully obtained in phosphoric acid and sodium phosphate solutions, with greater regularity observed at higher concentrations and electrical voltages. However, anodizing in ammonium hydroxide solutions did not result in the formation of niobium oxide films at both electrical voltages. The composition and concentration of the electrolytes influence the feasibility of the electrolytic anodization process and the dielectric properties of the formed films. The concentration of the electrolytes directly affects their conductivity and the behavior of the reactions.

Keywords: Anodizing. Electrolytes. Niobium. Niobium Oxide. Morphological Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 – Aplicações do Nióbio	21
Figura 1 – Diagrama esquemático da interferência entre o filme de Nb ₂ O ₅ e a superfície do Nb	22
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio potencial/pH para o sistema nióbio/água a 25°C.....	24
Figura 3 – Domínios teóricos de imunidade e passivação do nióbio a 25°C.....	25
Figura 4 – Diagrama de fases nióbio/oxigênio	26
Figura 5 – Estrutura tetragonal do NbO ₂	27
Figura 6 – Amostras de nióbio para ensaios de anodização	33
Figura 7 – Diagrama Esquemático da Montagem da Célula Eletrolítica	34
Figura 8 – Retificador de corrente WG-V	34
Figura 9 – Agitador magnético Nalgon 1520	35
Quadro 2 – Variáveis - Planejamento Experimental	36
Quadro 3 – Definição dos Experimentos	36
Quadro 4 – Resumo das amostras produzidas nos ensaios de anodização.....	38
Quadro 5 – Amostras submetidas aos ensaios para caracterização superficial.....	39
Figura 10 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na ₃ PO ₄ 0,1 M a 80 V	45
Figura 11 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na ₃ PO ₄ 0,1 M a 150 V	46
Figura 12 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na ₃ PO ₄ 0,5 M a 80 V	46
Figura 13 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na ₃ PO ₄ 1 M a 80 V	47
Figura 14 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em NH ₄ OH 0,1 M a 80 V	48
Figura 15 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em NH ₄ OH 0,1 M a 150 V	48
Figura 16 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em NH ₄ OH 0,5 M a 80 V	49
Figura 17 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H ₃ PO ₄ 0,1 M a 80 V	50

Figura 18 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 0,5 M a 80 V	50
Figura 19 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 1 M a 80 V ..	51
Figura 20 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 0,1 M a 150 V	52
Figura 21 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 0,5 M a 150 V	52
Figura 22 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 1 M a 150 V	53
Quadro 6 – Resumo das Observações da Anodização das Amostras.....	53
Figura 23 – Micrografias da Amostra 09 (0,1M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X	55
Figura 24 – Micrografias da Amostra 13 (0,1 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X	55
Figura 25 – Micrografias da Amostra 17 (0,5 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X	56
Quadro 7 – Elementos químicos identificados nas amostras anodizadas em NH_4OH analisadas por MEV-EDS	56
Figura 26 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 09 (0,1M / 80 V) Área Total da Amostra	57
Figura 27 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 09 (0,1M / 80 V) Análise Pontual.....	57
Figura 28 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 13 (0,1 M / 150 V) Área Total da Amostra	57
Figura 29 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 13 (0,1 M / 150 V) Análise Pontual.....	58
Figura 30 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 17 (0,5 M / 80 V) Área Total da Amostra	58
Figura 31 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 17 (0,5 M / 80 V) Análise Pontual.....	58
Figura 32 – Espectros Raman da Amostra 09 (0,1M / 80 V)	59
Figura 33 – Espectros Raman da Amostra 13 (0,1 M / 150 V)	60
Figura 34 – Espectros Raman da Amostra 17 (0,5 M / 80 V)	60
Quadro 8 – Fases identificadas por DRX nas amostras anodizadas em NH_4OH	61
Figura 35 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 08 (0,1 M / 80 V).....	61

Figura 36 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 12 (0,1 M / 150 V).....	61
Figura 37 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 16 (0,5 M / 80 V).....	61
Figura 38 – Micrografias da Amostra 25 (0,1 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X	62
Figura 39 – Micrografias da Amostra 29 (0,1 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X	62
Figura 40 – Micrografias da Amostra 32 (0,5 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X	63
Figura 41 – Micrografias da Amostra 38 (1 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X	63
Quadro 9 – Elementos químicos identificados nas amostras anodizadas em Na ₃ PO ₄ analisadas por MEV-EDS	64
Figura 42 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 25 (0,1 M / 80 V) Área Total da Amostra	65
Figura 43 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 25 (0,1 M / 80 V) Análise Pontual.....	65
Figura 44 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 29 (0,1 M / 150 V) Área Total da Amostra	65
Figura 45 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 29 (0,1 M / 150 V) Análise Pontual.....	66
Figura 46 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 32 (0,5 M / 80 V) Área Total da Amostra	66
Figura 47 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 32 (0,5 M / 80 V) Análise Pontual.....	66
Figura 48 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 38 (1 M / 80 V) Área Total da Amostra	67
Figura 49 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 38 (1 M / 80 V) Análise Pontual.....	67
Figura 50 – Espectros Raman da Amostra 25 (0,1 M / 80 V)	68
Figura 51 – Espectros Raman da Amostra 29 (0,1 M / 150 V)	68
Figura 52 – Espectros Raman da Amostra 32 (0,5 M / 80 V)	68
Figura 53 – Espectros Raman da Amostra 38 (1 M / 80 V)	69
Quadro 10 – Fases identificadas por DRX nas amostras anodizadas em Na ₃ PO ₄	69

Figura 54 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 24 (0,1 M / 80 V).....	70
Figura 55 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 28 (0,1 M / 150 V).....	70
Figura 56 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 31 (0,5 M / 80 V).....	70
Figura 57 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 37 (1 M / 80 V).....	70
Figura 58 – Micrografias da Amostra 43 (0,1 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X	71
Figura 59 – Micrografias da Amostra 47 (0,1 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X	71
Figura 60 – Micrografias da Amostra 51 (0,5 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X	72
Figura 61 – Micrografias da Amostra 55 (0,5 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X	72
Figura 62 – Micrografias da Amostra 59 (1 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X	73
Figura 63 – Micrografias da Amostra 22 (1 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X	73
Quadro 11 – Elementos químicos identificados nas amostras analisados por MEV-EDS	74
Figura 64 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 43 (0,1 M / 80 V) Área Total da Amostra	74
Figura 65 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 43 (0,1 M / 80 V) Análise Pontual.....	75
Figura 66 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 47 (0,1 M / 150 V) Área Total da Amostra	75
Figura 67 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 47 (0,1 M / 150 V) Análise Pontual.....	75
Figura 68 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 51 (0,5 M / 80 V) Área Total da Amostra	76
Figura 69 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 51 (0,5 M / 80 V) Análise Pontual.....	76
Figura 70 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 55 (0,5 M / 150 V) Área Total da Amostra	76
Figura 71 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 55 (0,5 M / 150 V) Análise Pontual.....	77

Figura 72 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 59 (1 M / 80 V) Área Total da Amostra	77
Figura 73 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 59 (1 M / 80 V) Análise Pontual.....	77
Figura 74 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 22 (1 M / 150 V) Área Total da Amostra	78
Figura 75 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 22 (1 M / 150 V) Análise Pontual.....	78
Figura 76 – Espectros Raman da Amostra 43 (0,1 M / 80 V)	79
Figura 77 – Espectros Raman da Amostra 47 (0,1 M / 150 V)	79
Figura 78 – Espectros Raman da Amostra 51 (0,5 M / 80 V)	79
Figura 79 – Espectros Raman da Amostra 55 (0,5 M / 150 V)	80
Figura 80 – Espectros Raman da Amostra 59 (1 M / 80 V)	80
Figura 81 – Espectros Raman da Amostra 22 (1 M / 150 V)	80
Quadro 12 – Fases identificadas por DRX nas amostras anodizadas em H ₃ PO ₄	81
Figura 82 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 42 (0,1 M / 80 V).....	81
Figura 83 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 46 (0,1 M / 150 V).....	82
Figura 84 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 50 (0,5 M / 80 V).....	82
Figura 85 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 54 (0,5 M / 150 V).....	82
Figura 86 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 58 (1 M / 80 V).....	82
Figura 87 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 23 (1 M / 150 V).....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raios-X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

H_3PO_4	Ácido fosfórico
HF	Ácido fluorídrico
NH_4OH	Hidróxido de amônio
Na_3PO_4	Fosfato de sódio
Nb	Nióbio
u	Unidade de massa atômica
g/cm^3	Grama por centímetro cúbico
$^\circ\text{C}$	Grau Celsius
$\Omega \text{ m}$	Ohm metro
Nb_2O_5	Pentóxido de nióbio
θ	Teta
HCl	Ácido clorídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HNO_3	Ácido nítrico
NbO	Monóxido de nióbio
NbO_2	Dióxido de nióbio
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
CH_3COOH	Ácido acético
NaOH	Hidróxido de sódio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
NH_4F	Fluoreto de amônio
HCOOH	Ácido fórmico
KNO_3	Nitrato de potássio
nm	Nanômetro
M	Molar
K_2HPO_4	Hidrogenofosfato de potássio
K_3PO_4	Fosfato de potássio
mA	Miliampere

p/v	Peso por volume
mm	Milímetro
mL	Mililitro
kV	Quilovolt

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	18
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1	Nióbio	20
1.2	Filmes de óxido de nióbio	21
1.3	Anodização Eletrolítica	28
2	MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.1	Amostras de Nióbio 99,9%	33
2.2	Célula Eletrolítica	33
2.3	Eletrólitos	35
2.4	Planejamento Experimental	36
2.5	Anodização das amostras	37
2.6	Técnicas de caracterização dos filmes obtidos	39
2.6.1	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura</u>	40
2.6.2	<u>Espectroscopia Raman</u>	40
2.6.3	<u>Difração de Raios-X</u>	41
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
3.1	Eletrólitos	42
3.2	Anodização	42
3.2.1	<u>Na₃PO₄ 0,1 M / 80 V</u>	45
3.2.2	<u>Na₃PO₄ 0,1 M / 150 V</u>	45
3.2.3	<u>Na₃PO₄ 0,5 M / 80 V</u>	46
3.2.4	<u>Na₃PO₄ 1 M / 80 V</u>	47
3.2.5	<u>NH₄OH 0,1 M / 80 V e 150 V</u>	47
3.2.6	<u>NH₄OH 0,5 M / 80 V</u>	48
3.2.7	<u>H₃PO₄ 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M / 80 V</u>	49
3.2.8	<u>H₃PO₄ 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M / 150 V</u>	51
3.3	Caracterização dos filmes obtidos	54
3.3.1	<u>Filmes obtidos por anodização em NH₄OH</u>	54
3.3.1.1	<u>Análise por MEV-EDS</u>	54

3.3.1.2	Análise por Espectroscopia Raman	59
3.3.1.3	Análise por difração de raios-X (DRX)	60
3.3.2	<u>Filmes obtidos por anodização em Na₃PO₄</u>	62
3.3.2.1	Análise por MEV-EDS	62
3.3.2.2	Análise por Espectroscopia Raman	67
3.3.2.3	Análise por difração de raios-X (DRX)	69
3.3.3	<u>Filmes obtidos por anodização em H₃PO₄</u>	71
3.3.3.1	Análise por MEV-EDS	71
3.3.3.2	Análise por Espectroscopia Raman	78
3.3.3.3	Análise por difração de raios-X (DRX)	81
	CONCLUSÃO	87
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
	REFERÊNCIAS	87

INTRODUÇÃO

O nióbio é um elemento químico que apresenta excelentes propriedades, tais como alta resistência mecânica, elevado ponto de fusão e boa condutividade elétrica. Apresenta grande importância na indústria, sendo utilizado em diversas aplicações, como na produção de ligas metálicas para indústria aeroespacial, equipamentos médicos, indústria automobilística, entre outros.

Dentre os processos de tratamento superficial de metais, a anodização eletrolítica pode ser definida como um processo eletroquímico que gera uma camada de óxido sobre a superfície de diversos materiais metálicos. Esta camada de óxido pode apresentar diferentes espessuras, composições químicas e propriedades físico-químicas, dependendo das condições em que o processo é realizado.

No caso do nióbio, a anodização pode produzir camadas de óxido altamente aderentes e resistentes à corrosão, além de apresentarem propriedades tribológicas e bioatividade. É um processo interessante, pois permite a obtenção de camadas com diferentes espessuras e propriedades, tornando-o um material versátil e com potencial para um número ainda maior de aplicações. Dentre as aplicações de filmes obtidos pela anodização eletrolítica de nióbio destacam-se aplicações biomédicas, sistemas óticos, células fotovoltaicas, dispositivos electrocrômicos, capacitores dielétricos, sensores e catalisadores.

A oxidação anódica, induzida pelo processo galvanostático, forma filmes com espessura proporcional à tensão elétrica aplicada. O processo admite a obtenção de filmes íntegros quando não são atacados pelos eletrólitos, bem como filmes porosos, formados em eletrólitos capazes de atacar quimicamente os respectivos óxidos. Os eletrólitos têm muita influência sobre o comportamento de corrosão e/ou passivação dos metais anodizados. Na literatura científica encontramos diversas pesquisas estudando a influência das características físico-químicas dos eletrólitos nos respectivos processos de anodização eletrolítica.

O entendimento das influências dos eletrólitos no processo de anodização eletrolítica possui grande relevância dada a capacidade de interferência que sua natureza tem na formação e no comportamento dos filmes obtidos. Não por acaso existem tantos trabalhos de pesquisa voltados a esse tema, estudando o comportamento dielétrico dos filmes, o rendimento de oxigênio na formação dos filmes, suas estruturas cristalinas, seus mecanismos de crescimento, suas estruturas e morfologias.

O eletrólito mais estudado na literatura consultada foi o ácido fosfórico (H_3PO_4), tendo sido correlacionado ao comportamento dielétrico dos filmes de nióbio, ao rendimento de oxigênio na formação dos filmes, à formação dos filmes quando misturado ao ácido fluorídrico (HF), ao mecanismo de crescimento do filme anódico, bem como à estrutura cristalina e ao mecanismo de crescimento dos filmes anódicos no titânio. O hidróxido de amônio (NH_4OH) foi utilizado por Ono *et al.* (2009) como modificador do pH de solução de H_3PO_4 para o estudo da influência da variação de seu pH nas propriedades dos filmes de anódicos obtidos em nióbio. Por sua vez, embora utilizado na indústria como eletrólito para a anodização de nióbio, o fosfato de sódio (Na_3PO_4) não foi tão amplamente estudado quanto as demais espécies químicas.

A escolha dos eletrólitos teve por finalidade o melhor entendimento sobre a influência do ácido fosfórico, eletrólito já amplamente estudado, nas características dos filmes anódicos de nióbio obtidos e proporcionar a oportunidade de dar foco ao fosfato de sódio e ao hidróxido de amônio, outras duas espécies com características químicas distintas cujos efeitos ainda admitem aprofundamento de estudos.

Nesse contexto, a presente dissertação pretendeu estudar os efeitos da anodização de nióbio em diferentes cenários de parâmetros operacionais (composição do eletrólito, concentração e tensão elétrica aplicada), visando compreender a influência dessas condições sobre as propriedades das camadas de óxido produzidas.

Após a preparação das amostras de nióbio e posterior anodização das mesmas nas diversas condições estudadas neste trabalho, as amostras foram caracterizadas por meio de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman com o intuito de avaliar a composição química, a estrutura e propriedades mecânicas das camadas de óxido obtidas. Os ensaios foram realizados seguindo um planejamento experimental fatorial, indicado quando há a necessidade de estudar os efeitos provocados pelos fatores escolhidos.

Os resultados obtidos podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades aprimoradas para aplicações específicas.

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo da influência da natureza química dos eletrólitos, em diferentes concentrações, nas propriedades morfológicas de filmes de óxido de nióbio obtidos por anodização eletrolítica em tensões até 150 V.

Foram os objetivos específicos conhecer a influência da natureza química dos eletrólitos em propriedades dos filmes, tais como, porosidade e estrutura cristalina e a influência da variação da concentração desses eletrólitos nessas mesmas propriedades.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Nióbio

O nióbio é um metal de transição localizado no Grupo 5 e no 5º Período da Tabela Periódica. Seu símbolo é Nb, possui número atômico 41, massa atômica 92,96 u, massa específica 8,57 g/cm³ e ponto de fusão 2477 °C. Consiste em um metal brilhante, branco, macio e dúctil. Foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett, sendo encontrado nos minerais niobita (ou columbita), niobita-tantalita, pirocloro e euxenita. Reservas desses minérios são encontradas no Canadá, Brasil, Congo-Kinshasa, Ruanda e Austrália (TAYLOR & FRANCIS GROUP LLC, 2014).

É um metal refratário, bom condutor térmico, que cristaliza em uma rede cúbica de corpo centrado. Tem uma resistividade elétrica de $15,2 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ a 0 °C e é um supercondutor abaixo da temperatura crítica de aproximadamente -263 °C (NICO *et al.*, 2016). Puro é moderadamente mole e dúctil, mas a presença de traços de impurezas já o torna duro e quebradiço. À temperatura ambiente ele não reage com o ar, com a água ou com ácidos, exceto o HF, com o qual forma complexos (LEE, 1999).

Segundo a Agência Nacional de Mineração (2022), as principais reservas minerais brasileiras de nióbio estão no Amazonas, na cidade de Presidente Figueiredo; em Goiás, nas cidades de Catalão e Ouidor; em Minas Gerais, na cidade de Araxá e em Rondônia, nas cidades de Ariquemes, Itapuã do Oeste e Rio Crespo. Em 2021 a produção bruta total de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) contido no Brasil foi de 206.284 toneladas.

O maior consumo de nióbio está relacionado à fabricação de ligas metálicas, principalmente como aditivo em aços de alta resistência e baixa liga e aços inoxidáveis para gasodutos, oleodutos, carrocerias automotivas, arquitetura, aços para ferramentas, construção naval e ferroviária. Além destas, existem outras aplicações consolidadas para o nióbio, conforme apresentado no Quadro 1. Existem ainda aplicações menos comuns relacionadas a chips de computadores quânticos, ligas de alta entropia, gravímetros e implantes ortopédicos (TANTALUM-NIOBIUM INTERNATIONAL STUDY CENTER, 2021).

Quadro 1 – Aplicações do Nióbio

Produto	Aplicação	Atributos / Benefícios técnicos
Ferronióbio (~65% Nb)	Aditivo de nióbio para aço de baixa liga de alta resistência e aço inoxidável para dutos, carrocerias, requisitos arquitetônicos, aços para ferramentas, cascos de navios, trilhos.	Duplicação de força e tenacidade devido ao refino de grãos. Redução de peso.
Óxidos de nióbio	Fabricação de niobato de lítio para filtros de ondas acústicas de superfície. Lentes de câmeras. Revestimento em vidro para telas de computadores. Capacitores de cerâmica.	Alto índice de refração. Alta constante dielétrica. Aumenta a transmitância da luz.
Carbeto de nióbio	Composições de ferramentas de corte	Deformação de alta temperatura, controla o crescimento de grãos
Nióbio em pó	Capacitores de nióbio para circuitos eletrônicos.	Alta constante dielétrica, estabilidade do dielétrico de óxido.
Barras, chapas, fios e tubos de nióbio metálico	Alvos de pulverização catódica. Sistemas de proteção catódica para grandes estruturas de aço. Equipamentos de processamento químico	Resistência à corrosão. Aumento da resistência a altas temperaturas, resistência à oxidação, melhor resistência à fluência, redução da erosão em altas temperaturas.
Ligas de nióbio-titânio Ligas de nióbio-estanho	Bobinas magnéticas supercondutoras em imagens de ressonância magnética, sistemas de levitação magnética, experimentos de física de partículas.	A resistência elétrica do fio de liga cai para praticamente zero na temperatura ou abaixo da temperatura do hélio líquido (-268,8 °C).
Ligas de nióbio-zircônio	Lâmpadas de vapor de sódio. Equipamento de processamento químico	Resistência à corrosão, fixação de oxigênio, resistência à fragilização.
Ferronióbio e níquel-nióbio grau vácuo	Adições de superligas para aplicações de pás de turbinas em motores a jato e turbinas terrestres. Família Inconel, superligas.	Aumento da resistência a altas temperaturas e resistência à corrosão, resistência à oxidação, melhor resistência à fluência, redução da erosão em altas temperaturas.

Fonte: Tantalum-Niobium International Study Center, 2021.

1.2 Filmes de óxido de nióbio

O nióbio forma espontaneamente um filme de Nb_2O_5 compacto, não poroso e estável, que confere boa resistência à corrosão do metal base em uma ampla variedade de meios, especialmente soluções ácidas e neutras. A espessura desse filme de óxido cresce espontânea e lentamente em soluções oxidantes, mas rapidamente sob polarização anódica controlada (ROBIN, 2004).

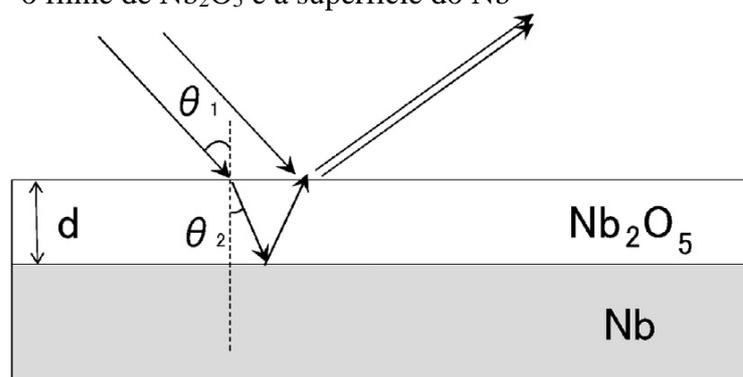
O nióbio deve sua resistência à corrosão a um filme de óxido passivo facilmente formado e aderente. Além de ser muito estável, o filme anódico de óxido de nióbio tem constante dielétrica e potencial de quebra elevados. Filmes de óxido de nióbio de diferentes espessuras podem ser produzidos em eletrodos de nióbio por polarização anódica. O processo de crescimento de um filme anódico sobre nióbio está associado ao espessamento do filme de óxido naturalmente formado. Os filmes produzidos por um método galvanostático apresentam

diferentes cores de interferência. A oxidação anódica ocorre quando metais como nióbio, tântalo, titânio e zircônio são anodicamente polarizados em eletrólitos adequados. O filme cresce até uma espessura aproximadamente proporcional à tensão de formação impressa nele. Durante a oxidação do nióbio forma-se uma película transparente e o fenômeno da interferência é responsável pelas cores dos filmes formados (GOMES *et al.*, 1991).

Os óxidos de metais de transição formam um grupo de sólidos predominantemente iônicos, que exibem uma ampla gama de propriedades ópticas e elétricas. A maioria desses óxidos exibem eletrocromismo, que consiste em um fenômeno relacionado à alteração persistente e reversível da propriedade óptica, induzida eletroquimicamente, cujo efeito macroscópico é a mudança de cor. Desde a descoberta do eletrocromismo em Nb_2O_5 o sistema tem sido extensivamente estudado. Dependendo de sua cristalinidade, os filmes finos transparentes de Nb_2O_5 oferecem diferentes cores como marrom, cinza ou azul em seu estado reduzido. Várias técnicas de deposição adequadas, como pulverização catódica, evaporação por feixe de elétrons, oxidação de plasma, deposição química de vapor e processo sol-gel são usadas para a obtenção de filmes finos de Nb_2O_5 (MUJAWAR *et al.*, 2006).

As camadas finas de óxido de nióbio obtidas pelo processo de anodização apresentam coloração devido à interferência do filme. A interferência é o fenômeno que ocorre quando as ondas de luz incidentes refletidas pelos limites superior e inferior de um filme fino interferem umas nas outras para formar uma nova onda, conforme mostrado na Figura 1, onde d é a espessura do filme de Nb_2O_5 , θ_1 é o ângulo de luz incidente no Nb_2O_5 e θ_2 é o ângulo de refração da luz no limite entre Nb_2O_5 e Nb. A relação entre θ_1 e θ_2 é o índice de refração do Nb_2O_5 . Essas condições sugerem que a cor do filme é fortemente dependente da espessura da camada de Nb_2O_5 e do ângulo de incidência (KOMATSU *et al.*, 2016).

Figura 1 – Diagrama esquemático da interferência entre o filme de Nb_2O_5 e a superfície do Nb



Fonte: Komatsu *et al.*, 2016, p.181.

Os metais que formam uma camada de óxido através da anodização são classificados como metais válvula. A anodização é um processo ideal para criar camadas de óxido finas e homogêneas com boas propriedades dielétricas e semicondutoras. Seus estados de oxidação mais comuns são 2+, 4+ e 5+. O óxido de nióbio (II) apresenta supercondutividade em temperaturas próximas ao zero absoluto e é utilizado em circuitos como resistor. O óxido com número de oxidação 4+ atua como um excelente semicondutor. No entanto, o Nb_2O_5 é o composto mais estável e demonstra boa resistência à corrosão em ambientes ácidos e básicos, alto índice de refração e baixa absorção na região visível (MARCOLIN *et al.*, 2018).

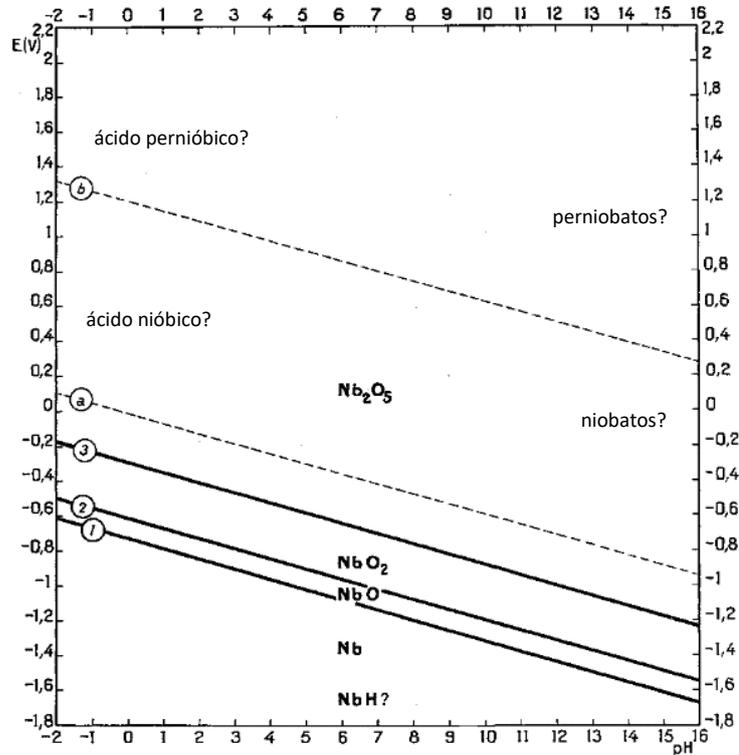
A anodização permite a formação de dois tipos de óxidos: barreira e poroso. Os óxidos de barreira são obtidos em eletrólitos que não o atacam. Enquanto os óxidos porosos são formados em eletrólitos que atacam quimicamente o óxido. Nesse processo, primeiro é formado o óxido de barreira, seguido da sua dissolução, que dá origem aos poros. Essa dissolução ocorre pela migração do ânion ácido para o interior do filme de óxido, formando um complexo com o metal, que é solúvel em água e responsável pela formação de poros (MARCOLIN *et al.*, 2018).

O comportamento de corrosão e passivação dos metais válvulas não tem um caso padrão, pois depende muito do eletrólito ambiente (AL-KHARAFI e BADAWY, 1995).

O diagrama da Figura 2 representa as condições de estabilidade termodinâmica do nióbio e seus derivados, que podem existir na presença de água e soluções aquosas isentas de substâncias capazes de formar complexos solúveis ou compostos insolúveis com o nióbio. Conforme observado no diagrama, para todos os valores de pH o nióbio tende a cobrir-se com uma camada de óxido. Consequentemente, o comportamento eletroquímico do nióbio e sua resistência à corrosão dependerão das propriedades intrínsecas da camada de óxido formada e da estabilidade desta em relação às soluções consideradas (POURBAIX, 1974).

A posição do monóxido de nióbio no diagrama, mostra que é uma substância termodinamicamente instável na presença de água ou soluções ácidas, neutras e básicas. Em soluções de qualquer pH tende teoricamente a decompor a água com a evolução do hidrogênio, oxidando-se a um óxido superior. Como a região de estabilidade do dióxido de nióbio está situado abaixo da linha “a”, este composto é termodinamicamente instável na presença de água e soluções aquosas de qualquer pH e teoricamente tende a decompor a água com a evolução do hidrogênio, oxidando-se a pentóxido de nióbio. A região de estabilidade do pentóxido de nióbio no diagrama mostra ser uma substância termodinamicamente estável na presença de água e não complexante soluções ácidas, alcalinas e neutras (POURBAIX, 1974).

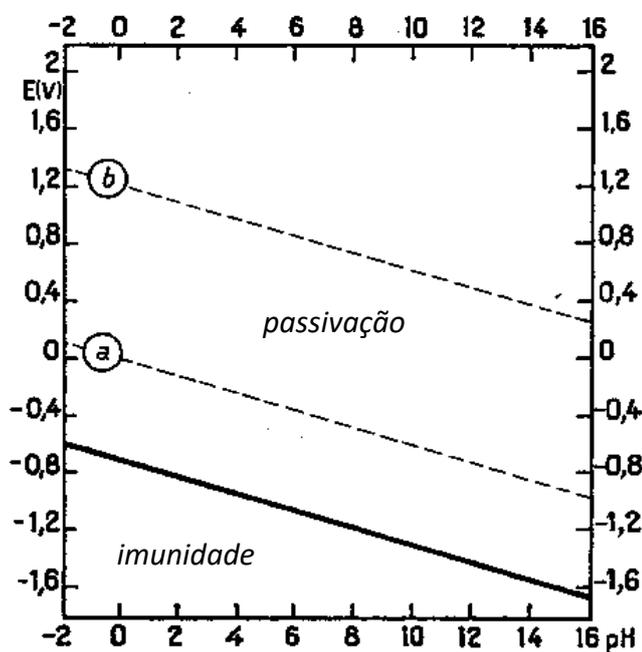
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio potencial/pH para o sistema nióbio/água a 25°C



Fonte: Pourbaix, 1974, p.248.

Ainda de acordo com Pourbaix (1974), conforme pode ser observado na Figura 3, a região de imunidade corresponde ao predomínio da estabilidade do nióbio metálico e a região de passivação corresponde ao predomínio da estabilidade dos óxidos de nióbio. Na ausência de substâncias complexantes o predomínio da corrosão do metal é inexistente. De fato, o nióbio é um metal resistente à corrosão, inalterado pelo ar, oxigênio e água, não atacado pelos ácidos comuns como ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido nítrico (HNO₃), bem como suas misturas, a água régia e álcalis cáusticos. O comportamento do nióbio em relação aos reagentes químicos e sua capacidade de se tornar passivo levam à conclusão de que o Nb₂O₅ formado no metal é na verdade um óxido protetor.

Figura 3 – Domínios teóricos de imunidade e passivação do nióbio a 25°C

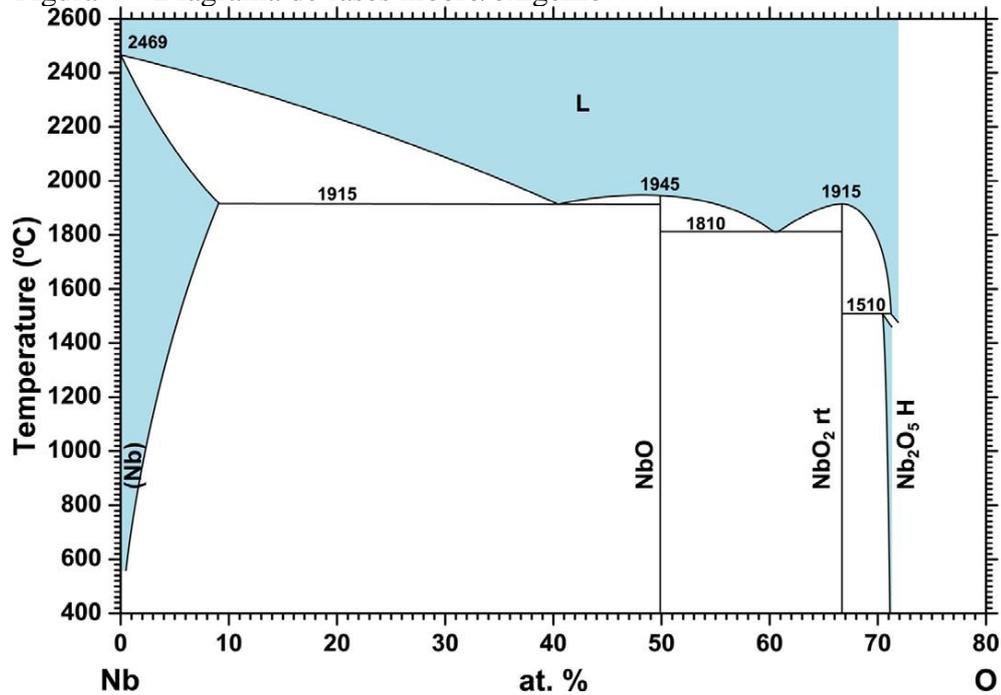


Fonte: Pourbaix, 1974, p.249.

Os óxidos de nióbio são um sistema complexo, com muitas fases e polimorfos, cujos problemas de estequiometria são algumas das complicações mais comuns. A especial complexidade do sistema dos óxidos de nióbio está relacionada com a existência de várias fases estequiométricas e não estequiométricas, algumas das quais com vários polimorfos, alguns dos quais metaestáveis e a dificuldade em sintetizar uma única fase, ou seja, sem mistura de fases ou estequiometria. Controlar, identificar e determinar pequenas variações da estequiometria é bastante difícil em óxidos de nióbio, pois a estrutura dessas fases pode ser extremamente semelhante e também porque a quantificação precisa de oxigênio, tecnicamente, é um grande desafio. Esta é provavelmente a maior desvantagem deste sistema, que pode apresentar uma ampla gama de propriedades físicas interessantes, que são altamente dependentes da fase, polimorfismo e estequiometria (NICO *et al.*, 2016).

Ainda não há consenso na literatura sobre as propriedades físicas e a nomenclatura das diferentes fases de óxidos de nióbio. O diagrama de fases ilustrado na Figura 4 mostra a existência de quatro fases termodinamicamente estáveis do sistema nióbio-oxigênio (Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅) com campos monofásicos muito estreitos e desvios insignificantes da estequiometria exata. No entanto, deve-se considerar que este diagrama de fases é incompleto, pois não descreve a formação de fases não estequiométricas estáveis à temperatura ambiente e a formação de diferentes polimorfos (NICO *et al.*, 2016).

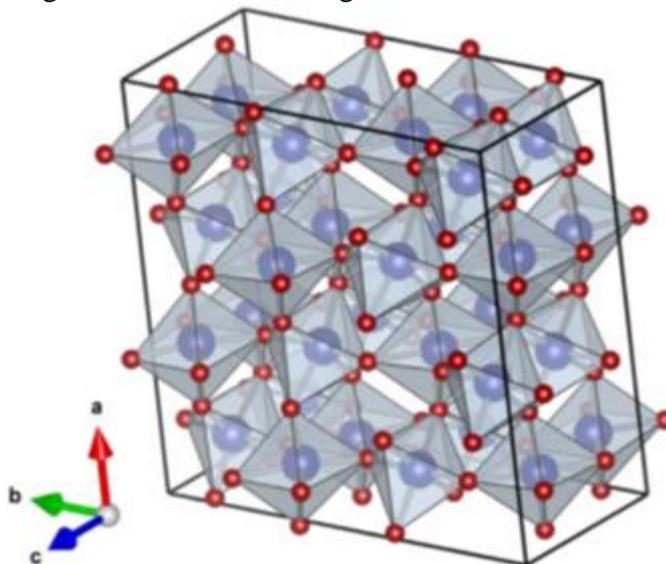
Figura 4 – Diagrama de fases nióbio/oxigênio



Fonte: Nico *et al.*, 2016, p.3.

O monóxido de nióbio (NbO) cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada. Sua densidade é $7,3 \text{ g/cm}^3$ e tem um ponto de fusão em $1940 \text{ }^\circ\text{C}$. Apresenta um comportamento metálico típico e é amplamente considerado como um metal, com uma resistividade elétrica de cerca de $21 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ que diminui com a temperatura até $1,8 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ a $-268 \text{ }^\circ\text{C}$ (NICO *et al.*, 2016).

O dióxido de nióbio (NbO₂) possui o elemento Nb em estado de carga 4+, apresenta uma estequiometria entre NbO e Nb₂O₅, tem densidade $5,9 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de $1901 \text{ }^\circ\text{C}$. À temperatura ambiente, cristaliza no que pode ser descrito como uma superestrutura tetragonal distorcida. Esta estrutura, ilustrada na Figura 5, caracterizada por cadeias de octaedros que compartilham bordas e são reticulados por cantos compartilhados onde as distâncias Nb-O no octaédrico são praticamente as mesmas (NICO *et al.*, 2016).

Figura 5 – Estrutura tetragonal do NbO₂

Fonte: Adaptado de Nico *et al.*, 2016, p.5.

Cinco fases intermediárias não estequiométricas são conhecidas na região que compreende NbO_{2,4} e NbO_{2,5}. A Tabela 1 mostra como as fases são nomeadas (TORRES, 1994 *apud* JARDIM, 2008).

Tabela 1 – Fases intermediárias não estequiométricas do óxido de nióbio

Fase	Estequiometria aproximada
I	NbO _{2,4}
II	NbO _{2,42}
III	NbO _{2,46}
IV	NbO _{2,47}
V	NbO _{2,485}

Fonte: Jardim, 2008, p27.

O Nb₂O₅ é o estado termodinamicamente mais estável do sistema nióbio-oxigênio. Com carga de 5+, a estrutura eletrônica do átomo de Nb é [Kr]4d⁰, justificando assim o fato de que Nb₂O₅ tem uma condutividade elétrica muito menor do que dos outros óxidos de nióbio. A fase Nb₂O₅ pode existir em estado amorfo, mas também pode cristalizar em vários tipos de polimorfos com diferentes propriedades físicas. As características estruturais dos diferentes óxidos de nióbio podem variar significativamente com a técnica de síntese (NICO *et al.*, 2016).

1.3 Anodização Eletrolítica

A anodização eletrolítica é um método bem recebido no campo de semicondutores de óxido de metal. É o melhor executado à temperatura ambiente, o que se traduz em ser mais acessível e uma alternativa simples para formar filmes de óxido nanoestruturados para diferentes metais. Os parâmetros envolvidos permitem numerosas formações de filmes de óxido metálico de acordo com a morfologia e a espessura desejadas. O esclarecimento dos fatores relativos ao método de anodização eletrolítica é importante para garantir que a formação do filme fino de óxido metálico seja bem definida e recebida de acordo com as demandas. Esses parâmetros desempenham um papel significativo na moldagem dos resultados (WONG *et al.*, 2016).

D'Alkaine *et al.* (1993) propuseram um tratamento quantitativo geral para o crescimento de filmes anódicos contínuos em metais, sob condições potenciodinâmicas e galvanostáticas, aplicado ao caso de nióbio em soluções de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Utilizando modelos diferentes para o crescimento do filme anódico, os resultados experimentais em conjunto com a aplicação das equações gerais corroboraram as equações deduzidas.

Estudando o comportamento, Sul *et al.* (2001) concluíram que o crescimento dos filmes de óxido anódico de titânio preparados em titânio comercialmente puro em soluções de ácido acético (CH_3COOH), H_3PO_4 , H_2SO_4 , hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), contra eletrodo de platina em tensões de 20 V a 130 V. Concluíram que o comportamento do crescimento do óxido depende muito dos parâmetros eletroquímicos, bem como dos eletrólitos empregados.

A anodização do titânio realizada à temperatura ambiente usando como eletrólito solução 1,4 M de H_3PO_4 contra catodo de platina, no modo potencioestático nas tensões de 50 V, 100 V, 150 V, 200 V e 250 V, produziu filmes de óxido de titânio. Observou-se que camadas porosas foram formadas em todos os valores de tensão, mas diferenças morfológicas foram observadas. (KUROMOTO *et al.*, 2007)

A estrutura cristalina e a morfologia das superfícies dos filmes anódicos de óxido de titânio obtidos através da anodização em soluções de H_2SO_4 , CH_3COOH , H_3PO_4 e sulfato de sódio (Na_2SO_4), aplicando tensões elétricas de 100 V, 150 V e 180 V por 1 min à temperatura ambiente foram pesquisadas por Cui *et al.* (2009). Os filmes formados após a anodização em H_2SO_4 e Na_2SO_4 consistiam em fases de rutilo e/ou anatase, com estruturas porosas. Enquanto os eletrólitos CH_3COOH e H_3PO_4 formaram filmes amorfos.

Filmes de nanobastões de Nb_2O_5 foram sintetizados por um processo hidrotérmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas, utilizando folha metálica de nióbio e solução aquosa $0,02\text{ M}$ de fluoreto de amônio (NH_4F) como precursores. A concentração e o tempo de reação mostraram ter grande influência na morfologia dos nanobastões (WEN *et al.*, 2011).

Yoo *et al.* (2013) estudaram o óxido de nióbio poroso anódico para aplicações em baterias de filme fino de íons de lítio, em filmes com diferentes espessuras, obtidos por anodização em eletrólitos aquosos, com diferentes concentrações de H_3PO_4 e HF na faixa de potencial de $2,5$ a 30 V por 1 ou 2 horas.

Revestimentos anódicos sobre nióbio foram obtidos pelo método de oxidação eletrolítica de plasma, em eletrólito composto por hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) em tensões elétricas entre 300 V e 340 V , apresentando diferentes topografias superficiais e distribuições de porosidade, dependendo das variações nos parâmetros elétricos de anodização (QUINTERO *et al.*, 2019).

A influência da natureza do eletrólito sobre o rendimento de oxigênio na formação do filme durante a oxidação anódica de amostras compostas de nióbio e tântalo, com tensão aplicada de 100 V , em eletrólitos compostos por soluções de H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , ácido fórmico (HCOOH) e nitrato de potássio (KNO_3), foi estudada por Cherki (1971), concluindo que existe influência do eletrólito na taxa de crescimento e no rendimento de oxigênio, maior em filmes formados em ácidos concentrados.

O estudo da oxidação anódica de nióbio em solução aquosa de ácidos orgânicos fracos obtendo dados cinéticos de estado estacionário para o crescimento anódico de filmes de nióbio em $0,1\text{ M}$ de ácido oxálico, ácido cítrico e ácido tartárico em diferentes temperaturas e densidades de corrente estabeleceu tensões de quebra dielétrica entre 210 V a 290 V para solução de ácido oxálico, entre 210 V e 355 V para solução de ácido tartárico e entre 220 V e 355 V para solução de ácido cítrico (NIGAM *et al.*, 1987).

Nigam *et al.* (1988) estudaram a cinética de crescimento do filme de óxido anódico sobre nióbio durante a oxidação anódica realizada sob tensões elétricas de 30 V , 50 V e 170 V , em diferentes densidades de corrente e temperaturas em solução de ácido oxálico $0,1\text{ M}$, obtendo resultados coerentemente correlacionados como relações teóricas estabelecidas por outros autores como a inclinação de Tafel e a teoria da dupla barreira de Dewald.

O estudo das propriedades elétricas e semicondutoras de filmes anódicos passivos formados potenciostaticamente sobre eletrodos de nióbio em soluções aquosas de H_3PO_4 $0,5\text{ mol/L}$ ($\text{pH } 1,3$) à temperatura ambiente em tensões elétricas entre 1 V e 5 V , cujo principal

objetivo foi caracterizar o comportamento eletroquímico e as propriedades elétricas dos filmes finos passivos anódicos formados, obteve resultados que levaram à determinação de relevantes dados de permissividade relativa dos filmes e potencial de banda plana (BIAGGIO *et al.*, 1997).

A oxidação eletrolítica de nióbio e tântalo e o comportamento dielétrico dos respectivos filmes de óxido formados utilizando como eletrólitos soluções de H_2SO_4 0,5 M, HNO_3 1 M, H_3PO_4 1 M e NaOH 1 M demonstrou boa eficiência no crescimento do óxido anódico de nióbio e de tântalo, tanto no eletrólito alcalino quanto nos eletrólitos ácidos, mesmo no caso do HNO_3 , que geralmente se comporta como uma espécie corrosiva. Comprovou ainda que os comportamentos dielétricos dos respectivos filmes se aproximam do dielétrico de um capacitor ideal (CAVIGLIASSO *et al.*, 1998).

A influência do oxigênio presente no metal para o crescimento do filme anódico no nióbio, usando nióbio depositado por pulverização contendo até 52% de oxigênio, com anodização realizada com alta eficiência em eletrólito de H_3PO_4 em 50 V foi estudada por Habazaki *et al.* (2005). Os achados revelam filmes de nióbio anódicos amorfos, sem efeito significativo do oxigênio na intensidade de campo, números de transporte, mobilidade de espécies de impurezas e capacitância.

Na formação de óxido de nióbio anódico em misturas de HF 1% e H_3PO_4 1 M, em tensão elétrica de 2,5 V, o HF leva à dissolução do óxido formado e essa dissolução é significativamente retardada pela adição de H_3PO_4 , provavelmente devido à formação de filmes protetores de óxido mais espessos pelo PO_4^{3-} (CHOI *et al.*, 2006).

Os resultados obtidos por Lai *et al.* (2006) em seu estudo sugerem que a estrutura, a morfologia e as propriedades óticas dos filmes de Nb_2O_5 depositados à temperatura ambiente por sistema de pulverização catódica reativa de baixa frequência dependem das suas respectivas espessuras.

Dub e Starikov (2007) pesquisaram o módulo de elasticidade e a dureza de filmes de óxidos obtidos pela oxidação anódica de nióbio e tântalo, em modos galvanostático e voltagestático. A relação dessas características com a espessura do óxido de superfície foi considerada. A conformação do óxido foi realizada nas espessuras de 20, 100 e 300 nm. A dureza das amostras foi medida usando nanoindentador com penetrador de diamante em forma de pirâmide triédrica. A carga aplicada foi de 15 mN.

Os efeitos do pH e da temperatura do eletrólito na estrutura e propriedades dos filmes de óxido anódico formados sobre nióbio por anodização eletrolítica, em tensões até 60 V, em solução de ácido fosfórico com adição de NH_4OH para ajuste do pH foram investigados por

Ono *et al.* (2009). A espessura do filme formado na mesma voltagem aumentou ligeiramente com o aumento do pH e aumentou significativamente com o aumento da temperatura do eletrólito.

Filmes nanoporosos de óxido de nióbio com morfologia de superfície do tipo microcone foram formados por anodização a 10 V em eletrólito de glicerol contendo 0,6 M de hidrogenofosfato de potássio (K_2HPO_4) e 0,2 M de fosfato de potássio (K_3PO_4) em uma faixa de temperatura de 154 °C a 179 °C. Os microcones de óxido anódico, que eram cristalinos, apareceram na superfície como consequência da dissolução química preferencial do óxido amorfo inicialmente formado. A dissolução química de uma camada amorfa inicialmente formada foi acelerada pelo aumento da temperatura do eletrólito (YANG *et al.*, 2011).

A formação anódica de óxido de nióbio cristalino nanoporoso obtidos pela anodização em soluções 1 M de H_2SO_4 com adição de diferentes concentrações de HF entre 0,2 M e 2 M, à temperatura ambiente e com tensões entre 60 V e 80 V contra catodo de platina foram pesquisadas por Skatkov *et al.* (2014). A pesquisa concluiu que a formação do filme anódico de óxido de nióbio ocorre pela formação de óxidos de baixa valência e o seu crescimento ocorre sob o filme amorfo de Nb_2O_5 .

Ying *et al.* (2014) investigaram as características de perfil e interface de filmes supercondutores de nióbio anodizado em eletrólito composto por pentaborato de amônio e etileno glicol contra catodo de platina e com corrente aplicada de 5 mA e concluíram que a morfologia da superfície do filme de óxido de nióbio mostra-se mais suave com o aumento da profundidade de anodização.

Stojadinović *et al.* (2015) relatam as propriedades de filmes de óxido obtidos por anodização de nióbio em H_3PO_4 antes e depois da quebra dielétrica em tensões elétricas até 600 V e correntes elétricas até 1 A. Os filmes de óxido formados antes da quebra são amorfos, enquanto após a quebra os filmes de óxido são parcialmente cristalinos e compostos principalmente de fase hexagonal Nb_2O_5 . A atividade fotocatalítica dos filmes de óxido obtidos após a quebra dielétrica aumenta em função do tempo.

Em estudo sobre a ocorrência de coloração nos filmes de Nb_2O_5 , Komatsu *et al.* (2016) utilizaram amostras de nióbio como eletrodo anódico em solução de ácido cítrico 5,0 % (p/v) contra catodo de platina a uma tensão elétrica de 10 V aplicada por 5 min, inferindo uma correlação linear entre a tensão aplicada e a espessura do filme. A cor da camada fina de óxido anódico muda de acordo com a tensão aplicada e a espessura dessas camadas é em torno de centenas de nanômetros.

A anodização do nióbio em eletrólito composto por CH_3COOH e HF foi estudada por Marcolin *et al.* (2018), avaliando a influência de diferentes densidades de corrente e da concentração de HF no eletrólito em tensões de 100 V a 300 V, a fim de obter óxidos contínuos e com poros uniformes. Concluíram que é possível obter filmes porosos em eletrólitos livres de HF, mas a adição de HF ao eletrólito em concentrações específicas favorece a formação de óxido poroso.

Para a visão transversal de amostra de nióbio anodizado, com finalidade de medição da espessura do filme, Komatsu *et al.* (2016) obtiveram os cortes transversais das amostras por intermédio da técnica de *Focused Ion Beam* (FIB, em português, Feixe de Íon Focalizado).

Camadas finas de óxido de nióbio foram caracterizadas com emprego de Espectroscopia Raman para identificação química qualitativa e FIB para cortar e medir a espessura dos filmes. O FIB se mostrou viável para esse corte pela fragilidade dos filmes, em função de suas espessuras, na ordem de nanômetros, sendo danificados pela análise metalográfica clássica durante o processo de corte (SANTOS *et al.*, 2021).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras de nióbio 99,9%

Foram confeccionadas amostras a partir de chapas de nióbio 99,9% com espessura de 3 mm. Os corpos de prova foram cortados em guilhotina com dimensões de 20x50 mm e numerados por marcação mecânica conforme mostra a Figura 6. Posteriormente passaram por lavagem em tambor giratório, com água e sabão, seguida de limpeza por ultrassom e por fim, limpeza por imersão em acetona e secagem ao ar. Esta metodologia de limpeza foi semelhante às utilizadas por Arsova *et al.* (2006), Cherki (1971), Choi *et al.* (2006), Cui *et al.* (2009), Gomes *et al.* (1991), Habazaki *et al.* (2005), Quintero *et al.* (2019), Robin (2004) e Yang *et al.* (2011).

Figura 6 – Amostras de nióbio para ensaios de anodização



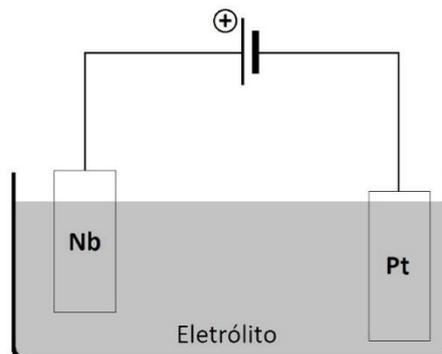
Fonte: O autor, 2024.

2.2 Célula Eletrolítica

Para a realização do processo de anodização das amostras foi montada uma célula eletrolítica em um béquer de 250 mL, utilizando como catodo uma lâmina de platina com teor de pureza de 99,99 %. O cabo elétrico foi conectado às amostras por meio de garras tipo “jacaré” e para garantir que somente o nióbio entrasse em contato com o eletrólito, este polo da célula foi fixado mantendo distância segura entre a conexão elétrica e a superfície da solução. O

diagrama esquemático da montagem da célula eletrolítica é apresentado na Figura 7. O esquema foi baseado em esquemas semelhantes utilizados por *Komatsu et al.* (2016), *Kuromoto et al.* (2007), *Sul et al.* (2001), *Skatkov et al.* (2014) e *Ying et al.* (2014).

Figura 7 – Diagrama Esquemático da Montagem da Célula Eletrolítica



Fonte: O autor, 2024.

O conjunto foi alimentado pelo retificador de corrente microprocessado da marca WG Retificadores, modelo WG-V, com capacidade de tensão de saída de 150 V (Figura 8).

Figura 8 – Retificador de corrente WG-V



Fonte: WG Retificadores, 2021.

Para a garantia da homogeneidade dos eletrólitos durante o processo de anodização, a célula eletrolítica foi equipada ainda com um agitador magnético da marca Nalgon, modelo 1520 (Figura 9).

Figura 9 – Agitador magnético Nalgon 1520



Fonte: Adaptado de Casa Americana, 2023.

2.3 Eletrólitos

Foram preparadas para utilização como eletrólitos nas diferentes condições de ensaio soluções de ácido fosfórico (H_3PO_4), fosfato de sódio (Na_3PO_4) e hidróxido de amônio (NH_4OH), todas nas concentrações de 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M, um total de nove soluções de eletrólitos. Essas espécies químicas foram selecionadas com base nos trabalhos realizados por Biaggio *et al.* (1997), Cavigliasso (1998), Cherki (1971), Choi *et al.* (2006), Cui *et al.* (2009), Habazaki *et al.* (2005), Kuromoto *et al.* (2007), Ono *et al.* (2009), Stojadinović *et al.* (2015), Sul *et al.* (2001) e Yoo *et al.* (2013).

A escolha destas composições químicas dos eletrólitos e das respectivas concentrações teve também como objetivo tentar explorar a possibilidade de correlação entre as influências dos mesmos nas características dos filmes obtidos com suas propriedades intrínsecas, em cada condição, tais como condutividade elétrica e pH.

Antes dos seus usos como eletrólitos no processo de anodização dos corpos de prova de nióbio, todas as soluções tiveram seus valores de pH medidos com a utilização do medidor de pH marca Digimed, modelo DM-2P. As condutividades das soluções foram medidas por intermédio do condutivímetro marca Alfakit, modelo AT-255, ambos com compensação de temperatura.

2.4 Planejamento Experimental

Foram estabelecidas como as variáveis de interesse o Eletrólito (E) e a Concentração do Eletrólito (C), cujos valores no planejamento foram atribuídos conforme demonstrado no Quadro 2, sendo Eletrólito 1: H_3PO_4 , Eletrólito 2: Na_3PO_4 e Eletrólito 3: NH_4OH . A tensão máxima de 150 V foi estabelecida por ser o limite operacional do retificador de corrente disponível para os ensaios. Trata-se ainda de uma tensão coerente com a literatura que menciona tanto a aplicação de tensões maiores quanto menores.

Quadro 2 – Variáveis - Planejamento Experimental

Concentração (C)	0,1 M	0,5 M	1 M
Eletrólito (E)	1	2	3

Fonte: O autor, 2024.

Estabelecidas as variáveis de interesse, os experimentos e as respectivas condições operacionais foram definidos de acordo com o Quadro 3:

Quadro 3 – Definição dos Experimentos

Experimento	C	E
01	0,1 M	1
02	0,1 M	2
03	0,1 M	3
04	0,5 M	1
05	0,5 M	2
06	0,5 M	3
07	1 M	1
08	1 M	2
09, 10	1 M	3

Fonte: O autor, 2024.

Considerando-se as análises pretendidas, foram utilizados quatro corpos de prova para cada teste (Quadro 3) totalizando inicialmente 36 amostras, todas a serem submetidas à anodização eletrolítica a uma tensão elétrica de 150 V.

A numeração das amostras teve por finalidade garantir sua identificação desde sua exposição ao processo de anodização até as análises laboratoriais, não havendo a rigorosa necessidade de sua utilização na sequência numérica.

2.5 Anodização das amostras

As amostras de nióbio previamente lavadas, limpas por imersão em acetona e secagem ao ar, foram conectadas uma a uma ao anodo do retificador de corrente por meio de garra tipo “jacaré”, parcialmente imersas nos respectivos eletrólitos e então submetidas à corrente elétrica, na tensão elétrica previamente estabelecida e ajustada.

O comportamento esperado para o processo de anodização consiste no início imediato da reação quando o retificador de corrente é ligado, ocorrendo evolução de gases tanto no anodo quanto no catodo e gradativa alteração de cores da superfície do metal imersa no eletrólito. O fim da reação é marcado pela interrupção da evolução de gases tanto no anodo quanto no catodo e pela interrupção da corrente elétrica, constatada pelo amperímetro do retificador de corrente.

A tensão elétrica é aplicada progressivamente a partir do momento em que o retificador de corrente é ligado. Partindo do zero a tensão aumenta gradativamente até atingir à tensão alvo, ajustada previamente no equipamento.

Na anodização de todas as amostras aguardou-se até o fim da reação eletrolítica, caracterizado pela ausência de corrente elétrica lida no amperímetro do retificador de corrente e pela interrupção na evolução de gases na célula eletrolítica.

Todas as soluções foram utilizadas em ordem crescente de concentração, iniciando-se sempre pela mais diluída (0,1 M) até a mais concentrada (1 M), procedendo-se a correta lavagem, rinsagem com água deionizada e secagem do béquer.

Durante a realização da anodização com o primeiro eletrólito testado (solução de fosfato de sódio), observou-se o comportamento inesperado das amostras em algumas condições operacionais planejadas (maiores concentrações, de 0,5 M e 1 M) para a tensão de 150 V. Esse comportamento inesperado foi observado para tensões acima de 100 V, não sendo possível a confirmação do fim da reação eletrolítica no processo de anodização.

Desta forma, a partir deste momento, decidiu-se seguir com os ensaios em uma tensão elétrica alternativa de 80 V. Para a manutenção da possibilidade de comparação de resultados

numa mesma condição de parâmetros de processo de anodização, estendeu-se a utilização da voltagem alternativa de 80 V para todas as demais soluções de eletrólitos e respectivas concentrações, mesmo as que apresentassem comportamento dentro dos padrões esperados para a anodização em 150 V.

Então, o valor para a tensão de 80 V para a anodização nos experimentos foi definido, mantendo todas as outras condições experimentais inalteradas, totalizando a quantidade final de 72 amostras.

Procedeu-se então a anodização das amostras de nióbio em 150 V e em 80 V na solução de fosfato de sódio 0,1 M e somente em 80 V nas soluções de fosfato de sódio 0,5 M e 1 M.

Em seguida foram realizadas as anodizações das amostras de nióbio em soluções de hidróxido de amônio. De forma semelhante ao que ocorreu com os ensaios utilizando as soluções de fosfato de sódio, em solução de hidróxido de amônio 0,1 M o processo de anodização transcorreu normalmente tanto em 80 V quanto em 150 V. Porém, com a utilização de solução de hidróxido de amônio 0,5 M, somente foi possível a anodização em 80 V.

Por fim, foram realizadas as anodizações das amostras de nióbio em soluções de ácido fosfórico 0,1 M, 0,5 M e 1 M.

O Quadro 4 apresenta um resumo das condições de anodização realizadas para cada grupo de amostras, considerando somente as condições nas quais foi viável a realização dos ensaios de anodização e cujas amostras foram submetidas às análises previamente estabelecidas.

Quadro 4 – Resumo das amostras produzidas nos ensaios de anodização

Eletrólito	Concentração	Tensão	Viabilidade
Na ₃ PO ₄	0,1 M	80 V	Viável
		150 V	Viável
	0,5 M	80 V	Viável
		150 V	Inviável
	1 M	80 V	Viável
		150 V	Inviável
NH ₄ OH	0,1 M	80 V	Viável
		150 V	Viável
	0,5 M	80 V	Viável
		150 V	Inviável
	1 M	80 V	Inviável
		150 V	Inviável

Eletrólito	Concentração	Tensão	Viabilidade
H ₃ PO ₄	0,1 M	80 V	Viável
		150 V	Viável
	0,5 M	80 V	Viável
		150 V	Viável
	1 M	80 V	Viável
		150 V	Viável

Fonte: O autor, 2024.

2.6 Técnicas de caracterização dos filmes obtidos

Foram enviadas ao Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) para caracterização 26 amostras de nióbio anodizado, abrangendo condições viáveis obtidas de combinações de tensão elétrica, composição e concentração dos eletrólitos, devidamente identificadas conforme descrito no Quadro 5.

Quadro 5 – Amostras submetidas aos ensaios para caracterização superficial

Amostra	Eletrólito	Concentração	Tensão	Amostra	Eletrólito	Concentração	Tensão
08	NH ₄ OH	0,1 M	80 V	28	Na ₃ PO ₄	0,1 M	150 V
09	NH ₄ OH	0,1 M	80 V	29	Na ₃ PO ₄	0,1 M	150 V
12	NH ₄ OH	0,1 M	150 V	31	Na ₃ PO ₄	0,5 M	80 V
13	NH ₄ OH	0,1 M	150 V	32	Na ₃ PO ₄	0,5 M	80 V
16	NH ₄ OH	0,5 M	80 V	37	Na ₃ PO ₄	1 M	80 V
17	NH ₄ OH	0,5 M	80 V	38	Na ₃ PO ₄	1 M	80 V
22	H ₃ PO ₄	1 M	150 V	42	H ₃ PO ₄	0,1 M	80 V
23	H ₃ PO ₄	1 M	150 V	43	H ₃ PO ₄	0,1 M	80 V
24	Na ₃ PO ₄	0,1 M	80 V	46	H ₃ PO ₄	0,1 M	150 V
25	Na ₃ PO ₄	0,1 M	80 V	47	H ₃ PO ₄	0,1 M	150 V
50	H ₃ PO ₄	0,5 M	80 V	55	H ₃ PO ₄	0,5 M	150 V
51	H ₃ PO ₄	0,5 M	80 V	58	H ₃ PO ₄	1 M	80 V
54	H ₃ PO ₄	0,5 M	150 V	59	H ₃ PO ₄	1 M	80 V

Fonte: O autor, 2024.

2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons para gerar imagens de alta resolução da superfície de materiais. Essa técnica permite uma avaliação detalhada da morfologia e topografia das amostras, revelando informações sobre a estrutura e a textura superficial.

Energy Dispersive Spectroscopy (EDS, em português, Espectroscopia por Energia Dispersiva) é uma técnica analítica usada para análise de composição elementar de amostras. É uma técnica complementar à MEV, na qual a amostra é bombardeada com elétrons e as interações resultantes produzem sinais de raios-x. Esses sinais são então analisados, o que permite determinar os elementos presentes na amostra.

O ensaio foi realizado por intermédio do microscópio do tipo *Field Emission Gun* (FEG, em português, Canhão de Emissão de Campo) do fabricante FEI, modelo Quanta 400F, acoplado à técnica de EDS e teve por finalidade avaliar o aspecto morfológico e a composição dos filmes obtidos.

2.6.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica analítica não destrutiva que permite investigar a estrutura molecular de amostras através da interação da luz com as vibrações moleculares. É frequentemente utilizada para estudar a composição química e a estrutura dos materiais.

Neste trabalho, a técnica teve por objetivo a complementação da caracterização da composição dos filmes obtidos e foi empregada com a utilização do Microscópio Raman Witec modelo alpha 500, laser de 532 nm.

2.6.3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica analítica utilizada para investigar a estrutura cristalina de materiais. Através do fenômeno da difração, são produzidos padrões característicos que revelam informações sobre a disposição atômica da substância analisada.

Foi utilizado o equipamento Panalytical modelo Empyrean com detector PIXcel3D, operando na radiação $K\alpha$ do cobre com 45 kV – 40 mA e varredura de 4° 2θ /min a fim de complementar a caracterização dos filmes obtidos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Eletrólitos

Os resultados obtidos para as medidas de pH e de condutividade para cada eletrólito são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores medidos de pH e Condutividade dos eletrólitos

Solução	Concentração	pH a 25°C	Condutividade a 25°C
NH₄OH	0,1M	11,00	485 μS/cm
	0,5M	11,38	913 μS/cm
	1M	11,19	2,46 mS/cm
Na₃PO₄	0,1M	12,33	22,5 mS/cm
	0,5M	12,73	58,8 mS/cm
	1M	12,56	58,4 mS/cm
H₃PO₄	0,1M	1,88	11,3 mS/cm
	0,5M	1,62	34,8 mS/cm
	1M	1,52	60,1 mS/cm

Fonte: O autor, 2024.

Conforme a Tabela 2, as soluções de Na₃PO₄ apresentaram os maiores valores de pH. Por sua vez, conforme esperado, as soluções de H₃PO₄ os menores valores.

Tanto o Na₃PO₄ quanto o H₃PO₄ sofrem forte dissociação em meio aquoso, o que interfere de forma semelhante em suas respectivas condutividades (TSURKO *et al.*, 1999).

Sul *et al.* (2001) propõem que a concentração do eletrólito está diretamente relacionada com a sua condutividade. Os valores de condutividade obtidos corroboram esta proposição, exceto pelo valor obtido na solução de Na₃PO₄ 1 M. Talvez, por algum motivo, nessa concentração a dissociação do sal não seja tão eficiente quanto nas concentrações anteriores.

3.2 Anodização

De forma geral, o comportamento normal do processo de anodização se dá com evolução de gases, alteração de cor da superfície metálica imersa no eletrólito e em dado momento a cessação espontânea da reação, comprovada pela interrupção da corrente elétrica

medida pelo amperímetro do retificador de corrente. Essa interrupção ocorre quando a capacidade de isolamento dielétrico do filme formado supera a capacidade de penetração da tensão elétrica aplicada no processo.

Como mencionado no Item 2 (Materiais e Métodos), a anodização de algumas amostras não apresentou um comportamento semelhante ao esperado, como descrito no parágrafo anterior. O ensaio inicialmente transcorreu conforme previsto. A partir do momento em que o retificador foi ligado até aproximadamente a tensão de 100 V ocorreu evolução de gases e alteração de cor da superfície metálica imersa no eletrólito. Porém, a partir dos 100 V o comportamento do meio reacional mudou completamente. Houve súbito aumento da corrente elétrica e proporcional aumento da evolução de gases no catodo e no anodo, gerando uma efervescência da solução com intensidade que não havia sido observada antes. E a reação não cessou espontaneamente como nos casos anteriores. O fluxo de corrente elétrica e a intensa evolução de gases só cessaram com o desligamento do retificador de corrente, evidência da perda do isolamento dielétrico proporcionado pelo filme de óxido de nióbio.

A superfície do metal também apresentou comportamento distinto a partir dos 100 V. Houve a visível deterioração do filme formado até então. O aspecto final da superfície das amostras foi a ocorrência de coloração irregular, com descontinuidades principalmente próximas às bordas das amostras, onde os sinais de deterioração do filme e até mesmo do metal foram mais evidentes.

A ruptura dielétrica do filme de óxido de nióbio depende de fatores como a concentração e a composição do eletrólito. Está associada ainda a presença de ânions incorporados no filme, provenientes do eletrólito. E o potencial de ruptura diminui com o aumento da concentração do eletrólito (FREITAS *et al.*, 2004).

Essas premissas corroboram os resultados observados na anodização das amostras de nióbio em soluções de Na_3PO_4 , em que o fenômeno de ruptura dielétrica dos filmes durante a anodização em 150 V ocorreu nas concentrações de 0,5 M e 1 M, mas não ocorreu na concentração de 0,1 M.

A visível deterioração do filme, bem como o súbito aumento da corrente elétrica, foram observados somente a partir do momento em que a tensão atinge aproximadamente 100 V. Antes da tensão atingir este valor a reação e o desenvolvimento da cor na superfície das amostras ocorreram de forma semelhante ao observado na utilização dos parâmetros anteriores.

Perfazendo então a quantidade final de 72 amostras. A anodização foi inviável utilizando a solução de hidróxido de amônio 1 M tanto em 80 V quanto em 150 V, pela impossibilidade de determinação do fim da reação de anodização.

Em todas as concentrações da solução de ácido fosfórico, o processo de anodização transcorreu conforme esperado tanto em 80 V quanto em 150 V.

Somente os resultados obtidos para as condições de anodização que se mostraram viáveis de acordo com o Quadro 4 serão apresentados neste trabalho.

Em relação à formação de cor na superfície do metal, esta ocorre de forma gradativa, conforme o espessamento do filme formado, limitado à espessura proporcionada pela tensão elétrica aplicada, diante do isolamento dielétrico promovido pelo filme. Outras cores podem surgir na região das amostras referentes ao limite da superfície do eletrólito, quando da sua imersão parcial. Isto foi observado visualmente nas amostras anodizadas e pode ser constatado nas Figuras 10 a 13 e nas Figuras 17 a 22.

Em consonância com o que foi descrito por Gomes *et al.* (1991), as cores superficiais diferentes obtidas em amostras anodizadas em um mesmo eletrólito de mesma concentração, variando somente a tensão elétrica aplicada, indicam a variação da espessura do filme de Nb₂O₅ obtido em função dessa tensão.

Condizente também com os estudos de Komatsu *et al.* (2016), que correlacionaram a tensão aplicada à espessura do filme de Nb₂O₅ obtido e conseqüentemente, à sua coloração. A repetição das cores aparentes dos filmes obtidos pela anodização nas diferentes tensões é coerente também com o estudo de Gomes *et al.* (1991), que correlacionou a sucessão das cores que se pode obter com o crescimento do filme formado.

Comportamento semelhante foi observado por Sul *et al.* (2001), quando estudou o comportamento do crescimento dos filmes de óxido anódico no titânio. Kuromoto *et al.* (2007) constataram a formação de filmes de óxido de titânio mais espessos em tensões mais altas, na oxidação anódica do titânio.

Durante os ensaios de anodização, para cada condição de parâmetros operacionais, foram observados os seguintes comportamentos das amostras e dos meios reacionais.

3.2.1 Na₃PO₄ 0,1 M / 80 V

A superfície das amostras apresentou coloração final azulada. A Figura 10 mostra o aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na₃PO₄ 0,1 M a 80 V.

Figura 10 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na₃PO₄ 0,1 M a 80 V



Fonte: O autor, 2024.

3.2.2 Na₃PO₄ 0,1M / 150 V

As amostras apresentaram coloração final esverdeada. A Figura 11 mostra o aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na₃PO₄ 0,1 M a 150 V.

Figura 11 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na_3PO_4 0,1 M a 150 V



Fonte: O autor, 2024.

3.2.3 Na_3PO_4 0,5 M / 80 V

A anodização das amostras de nióbio em solução 0,5 M de Na_3PO_4 em 80 V, ocorreu também de forma muito semelhante ao observado na mesma tensão para a solução 0,1 M do mesmo sal. A superfície das amostras exibiu coloração final azulada. A Figura 12 mostra o aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na_3PO_4 0,5 M a 80 V.

Figura 12 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na_3PO_4 0,5 M a 80 V



Fonte: O autor, 2024.

3.2.4 Na_3PO_4 1 M / 80 V

As amostras de nióbio, anodizadas em solução 1 M de Na_3PO_4 em 80 V, se comportaram de forma muito semelhante ao observado na mesma tensão para as soluções 0,1 M e 0,5 M do mesmo sal e apresentaram a mesma coloração final azulada. A Figura 13 mostra o aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na_3PO_4 1 M a 80 V.

Figura 13 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na_3PO_4 1 M a 80 V



Fonte: O autor, 2024.

3.2.5 NH_4OH 0,1 M / 80 V e 150 V

Na anodização em solução 0,1 M de NH_4OH em 80 V e 150 V as amostras de nióbio apresentaram comportamentos semelhantes desde o início do processo. Não houve mudança da coloração superficial das amostras, nem qualquer outra alteração superficial notável. Também não ocorreu evolução de gases expressiva no anodo nem no catodo, mas sim somente uma sutil presença de algumas bolhas em ambos. As Figuras 14 e 15 mostram o aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em NH_4OH 0,1 M na tensão de 80 V e 150 V, respectivamente.

Figura 14 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em NH_4OH 0,1 M a 80 V



Fonte: O autor, 2024.

Figura 15 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em NH_4OH 0,1 M a 150 V



Fonte: O autor, 2024.

3.2.6 NH_4OH 0,5 M / 80 V

As amostras de nióbio anodizadas em solução 0,5 M de NH_4OH em 80 V se comportaram de forma muito semelhante ao observado para o mesmo eletrólito com a concentração de 0,1 M. A Figura 16 mostra o aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em NH_4OH 0,5 M na tensão de 80 V.

Figura 16 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em NH_4OH 0,5 M a 80 V



Fonte: O autor, 2024.

3.2.7 H_3PO_4 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M / 80 V

Embora os tempos não tenham sido aferidos, se comparado com a anodização em solução de Na_3PO_4 em 80 V, o processo ocorreu de forma consideravelmente mais lenta, demandando mais tempo até a cessação espontânea da reação.

Foi obtida na superfície das amostras a coloração final azulada. As Figuras 17, 18 e 19 mostram o aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na_3PO_4 a 80 V, nas concentrações de 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M, respectivamente.

Figura 17 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 0,1 M a 80 V



Fonte: O autor, 2024.

Figura 18 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 0,5 M a 80 V



Fonte: O autor, 2024.

Figura 19 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 1 M a 80 V



Fonte: O autor, 2024.

3.2.8 H_3PO_4 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M / 150 V

De forma semelhante ao ocorrido na anodização em 80V, em 150 V o processo ocorreu de forma mais lenta.

As superfícies das amostras apresentaram coloração final esverdeada, porém mais pálida do que a coloração obtida pela anodização em solução de Na_3PO_4 em 150 V. As Figuras 20, 21 e 22 mostram o aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em Na_3PO_4 a 150 V, nas concentrações de 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M, respectivamente.

Figura 20 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 0,1 M a 150 V



Fonte: O autor, 2024.

Figura 21 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 0,5 M a 150 V



Fonte: O autor, 2024.

Figura 22 – Aspecto visual das amostras de nióbio anodizadas em H_3PO_4 1 M a 150 V



Fonte: O autor, 2024.

De todas as composições de eletrólitos estudadas neste trabalho, somente o H_3PO_4 apresentou comportamento normal para o processo de anodização em todas as concentrações disponíveis e tensões elétricas aplicadas.

O Quadro 6 apresenta um resumo das observações do realizadas durante a anodização das amostras, desde o comportamento da reação e até as características dos filmes obtidos.

Quadro 6 – Resumo das Observações da Anodização das Amostras

Eletrólito	Conc.	Tensão	Cor	Comportamento da Reação	Observações adicionais
Na_3PO_4	0,1 M	80 V	Azul	Normal	–
		150 V	Verde	Normal	–
	0,5 M	80 V	Azul	Normal	–
		150 V	–	Anormal	A reação não cessou espontaneamente e houve deterioração do filme formado
	1 M	80 V	Azul	Normal	–
		150 V	–	Anormal	A reação não cessou espontaneamente e houve deterioração do filme formado
NH_4OH	0,1 M	80 V	–	Anormal	Não houve mudança da coloração superficial.
		150 V			
	0,5 M	80 V	–	Anormal	Não houve mudança da coloração superficial e a reação não cessou espontaneamente
		150 V			
	1 M	80 V	–	Anormal	Não houve mudança da coloração superficial e a reação não cessou espontaneamente
		150 V			

Eletrólito	Conc.	Tensão	Cor	Comportamento da Reação	Observações adicionais
H ₃ PO ₄	0,1 M	80 V	Azul	Normal	–
		150 V	Verde	Normal	A cor apresentou tonalidade levemente diferente da obtida no Na ₃ PO ₄
	0,5 M	80 V	Azul	Normal	–
		150 V	Verde	Normal	A cor apresentou tonalidade levemente diferente da obtida no Na ₃ PO ₄
	1 M	80 V	Azul	Normal	–
		150 V	Verde	Normal	A cor apresentou tonalidade levemente diferente da obtida no Na ₃ PO ₄

Fonte: O autor, 2024.

Considerando que a coloração resultante da anodização é provocada pela influência do filme no reflexo da luz incidente sobre a superfície do metal, tornando a cor do filme dependente da espessura da camada de Nb₂O₅ (KOMATSU *et al.*, 2016), a diferente tonalidade na coloração das amostras anodizadas em 150 V na solução de Na₃PO₄ (Figura 11) e nas soluções de H₃PO₄ (Figuras 20, 21 e 22) sugere que essas soluções proporcionaram a formação de filmes com diferentes espessuras numa mesma tensão elétrica aplicada.

As alterações nas propriedades dielétricas dos filmes anódicos de óxido de nióbio, mediante variações de pH do eletrólito, são causadas principalmente pela incorporação de diferentes espécies do eletrólito, como o fósforo (ONO *et al.*, 2009).

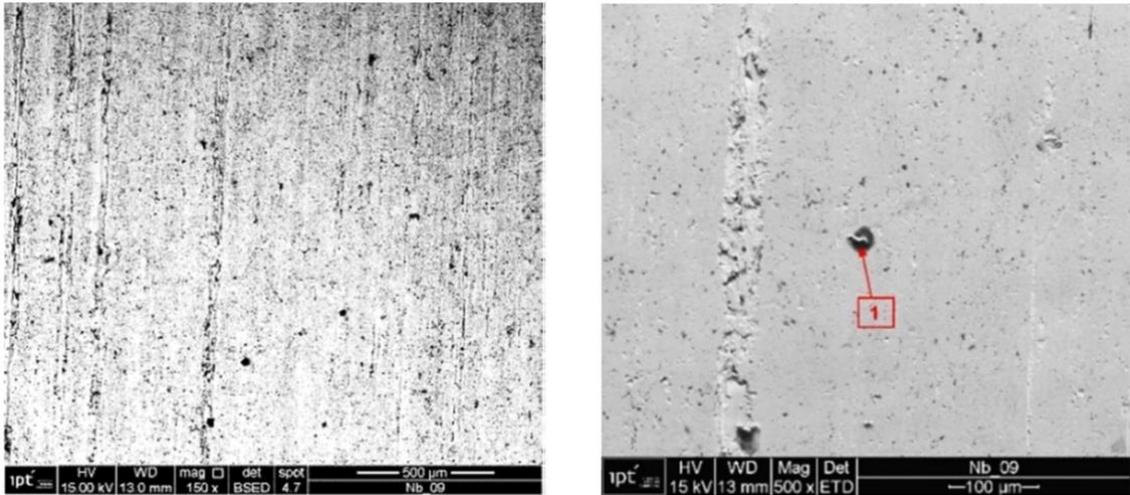
3.3 Caracterização dos filmes obtidos

3.3.1 Filmes obtidos por anodização em NH₄OH

3.3.1.1 Análise por MEV-EDS

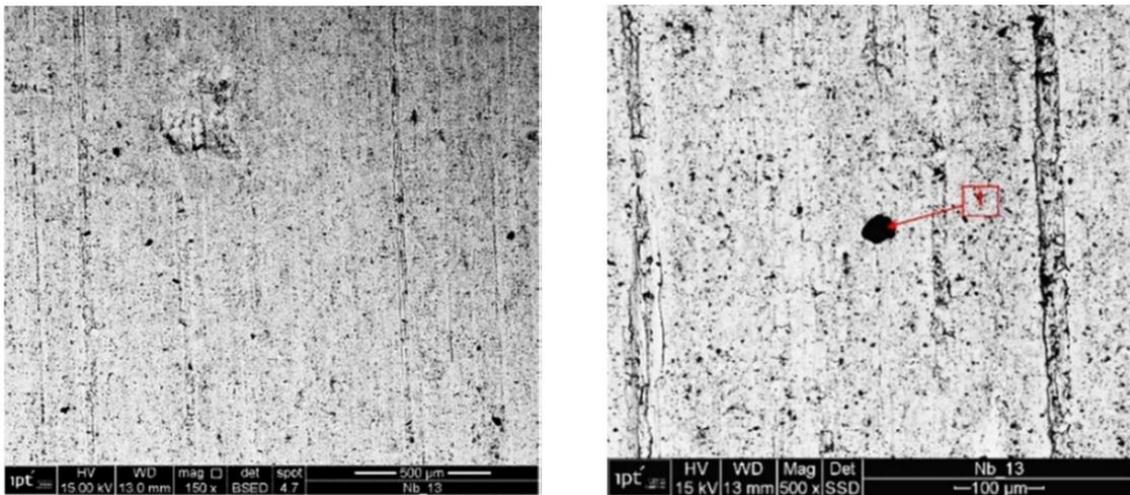
As micrografias das análises de MEV das amostras anodizadas em NH₄OH estão apresentadas nas Figuras 23 a 25.

Figura 23 – Micrografias da Amostra 09 (0,1M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X



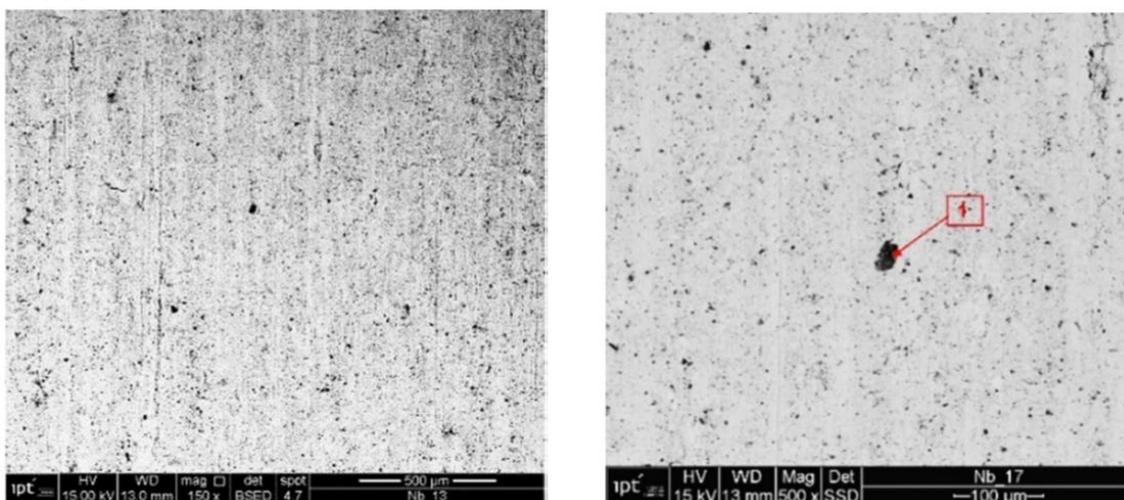
Fonte: O autor, 2024.

Figura 24 – Micrografias da Amostra 13 (0,1 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X



Fonte: O autor, 2024.

Figura 25 – Micrografias da Amostra 17 (0,5 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X



Fonte: O autor, 2024.

Em todas as amostras deste trabalho as micrografias com magnificação de 150 vezes foram analisadas por EDS na totalidade das suas áreas. Por sua vez, nas micrografias com magnificação de 500 vezes, foram realizadas análises pontuais por EDS sobre as manchas escuras marcadas.

As amostras anodizadas em solução de NH_4OH , eletrólito no qual não foi viável a obtenção de resultados esperados em todas as condições operacionais de anodização, não apresentaram tendência notável na avaliação visual de suas micrografias. Não se constata nessas micrografias nenhuma tendência de uniformidade ou regularidade das superfícies ampliadas.

No Quadro 7, estão apresentados os elementos químicos identificados nas áreas e nos pontos analisados das amostras anodizadas em NH_4OH .

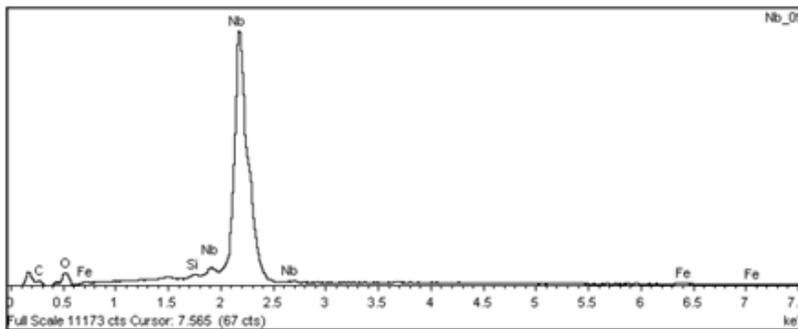
Quadro 7 – Elementos químicos identificados nas amostras anodizadas em NH_4OH analisadas por MEV-EDS

Conc.	Tensão	Amostras	Áreas	Pontos
0,1 M	80 V	09	Nb, O, C, Fe, Si	Nb, O, C
0,1 M	150 V	13	Nb, O, C, Fe, Si, Al	Nb, O, C, Cl, Na, Al
0,5 M	80 V	17	Nb, O, C, Fe, Si	Nb, O, C, Ca, Si, Fe, Cl, Na, K, Al

Fonte: O autor, 2024.

Os espectros de energia dispersiva das amostras anodizadas em NH_4OH estão apresentadas nas Figuras 26 a 31.

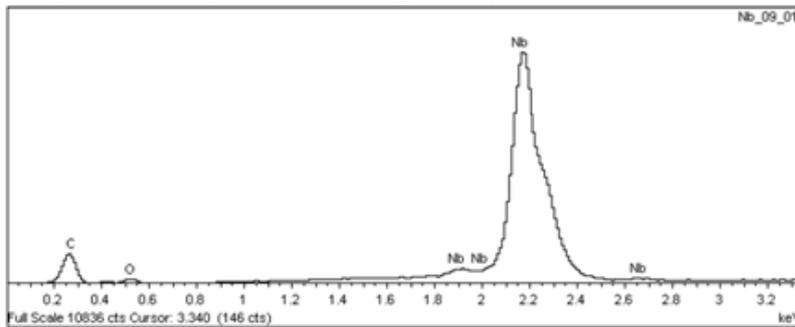
Figura 26 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 09 (0,1M / 80 V) Área Total da Amostra



Elemento	Massa (%)	Atômica (%)
C	7,59	30,16
O	8,73	26,04
Si	0,36	0,62
Fe	1,10	0,94
Nb	82,22	42,24
Total	100,00	

Fonte: O autor, 2024.

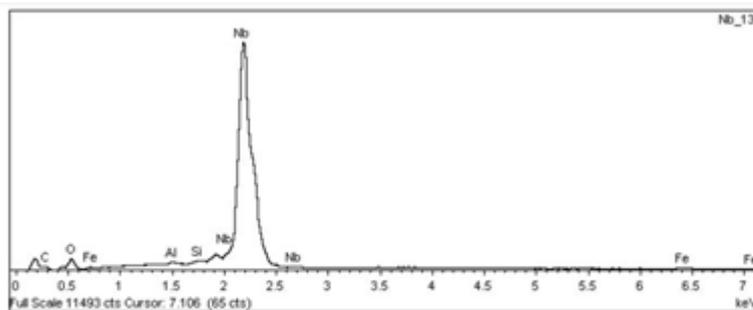
Figura 27 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 09 (0,1M / 80 V) Análise Pontual



Elemento	Massa (%)	Atômica (%)
C	33,80	77,27
O	2,23	3,83
Nb	63,97	18,91
Total	100,00	

Fonte: O autor, 2024.

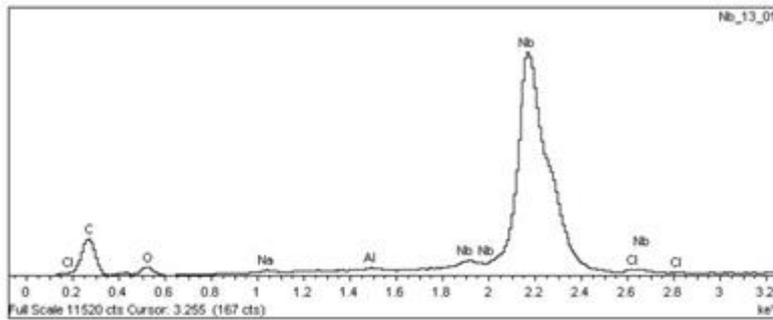
Figura 28 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 13 (0,1 M / 150 V) Área Total da Amostra



Elemento	Massa (%)	Atômica (%)
C	7,29	29,64
O	8,07	24,66
Al	0,25	0,46
Si	0,39	0,68
Fe	1,10	0,96
Nb	82,90	43,60
Total	100,00	

Fonte: O autor, 2024.

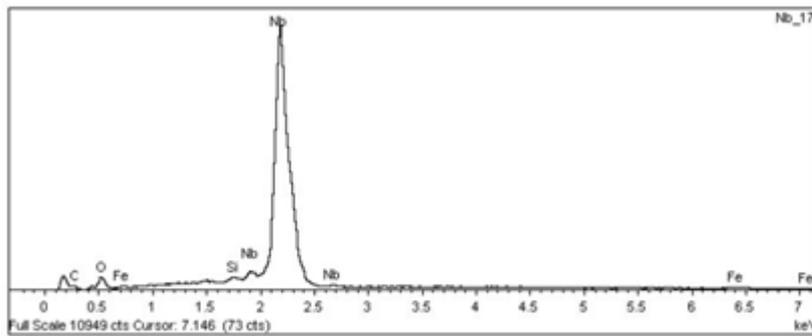
Figura 29 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 13 (0,1 M / 150 V) Análise Pontual



Elemento	Massa (%)	Atômica (%)
C	37,19	76,82
O	4,60	7,13
Na	0,28	0,30
Al	0,19	0,17
Cl	0,37	0,26
Nb	57,37	15,32
Total	100,00	

Fonte: O autor, 2024.

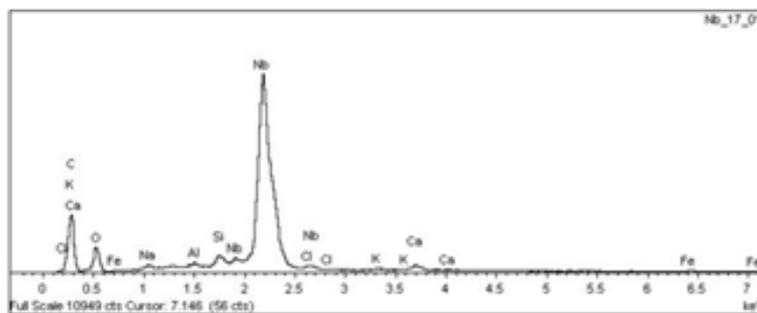
Figura 30 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 17 (0,5 M / 80 V) Área Total da Amostra



Elemento	Massa (%)	Atômica (%)
C	5,87	25,16
O	8,12	26,14
Si	0,50	0,91
Fe	1,08	0,99
Nb	84,44	46,80
Total	100,00	

Fonte: O autor, 2024.

Figura 31 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 17 (0,5 M / 80 V) Análise Pontual



Elemento	Massa (%)	Atômico (%)
C	42,51	73,44
O	11,52	14,93
Na	0,38	0,35
Al	0,22	0,17
Si	0,80	0,59
Cl	0,45	0,26
K	0,24	0,13
Ca	0,88	0,46
Fe	0,48	0,18
Nb	42,52	9,50
Total	100,00	

Fonte: O autor, 2024.

Em todas as amostras, as áreas analisadas apresentaram os elementos nióbio, oxigênio e carbono como majoritários e os elementos ferro, silício e alumínio como minoritários.

As amostras anodizadas em NH_4OH (09, 13 e 17) apresentaram teores de oxigênio da ordem de 8 % em massa e os pontos escuros analisados tiveram o elemento nióbio como majoritário, seguido pelo elemento carbono. Além do nióbio e do oxigênio, os elementos carbono, silício e ferro, detectados pela análise por EDS, estão presentes nas impurezas admitidas na composição original do nióbio utilizado.

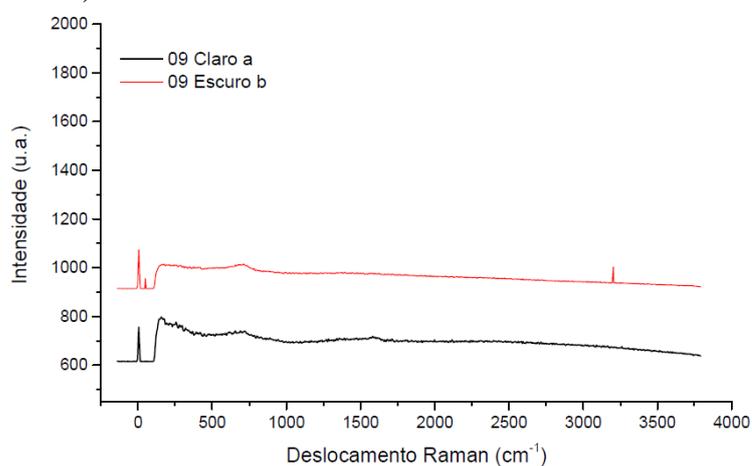
3.3.1.2 Análise por Espectroscopia Raman

Todas as amostras foram analisadas em no mínimo duas e no máximo quatro regiões por amostra.

As amostras anodizadas em NH_4OH (09, 13 e 17) exibiram picos de baixa intensidade que não permitiram suas identificações. Em função de suas densidades eletrônicas, os metais tendem a gerar sinais mais fracos na Espectroscopia Raman, se comparados aos respectivos óxidos. Logo, esses sinais corroboram a hipótese de não ter havido formação de filmes nas amostras anodizadas em NH_4OH .

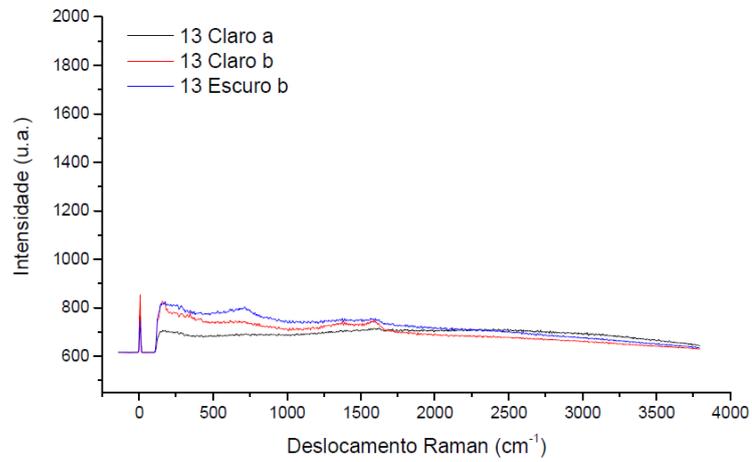
Os espectros Raman das amostras anodizadas em NH_4OH estão apresentadas nas Figuras 32 a 34.

Figura 32 – Espectros Raman da Amostra 09 (0,1M / 80 V)



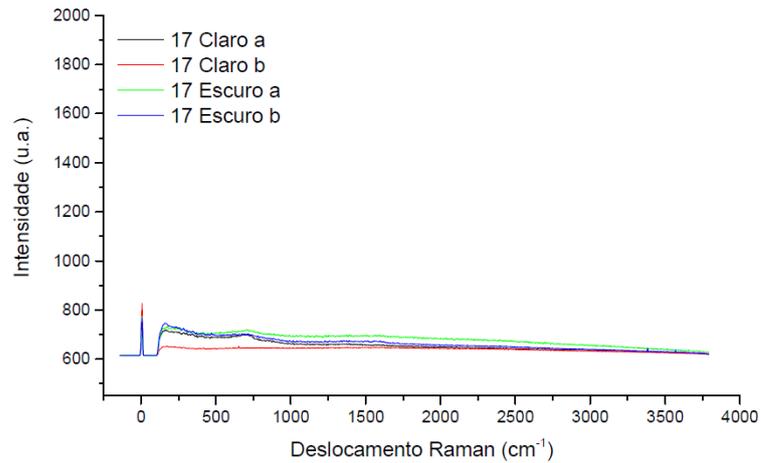
Fonte: O autor, 2024.

Figura 33 – Espectros Raman da Amostra 13 (0,1 M / 150 V)



Fonte: O autor, 2024.

Figura 34 – Espectros Raman da Amostra 17 (0,5 M / 80 V)



Fonte: O autor, 2024.

3.3.1.3 Análise por difração de raios-X (DRX)

As fases identificadas por DRX nas amostras anodizadas em NH₄OH, compiladas no Quadro 8, são condizentes com os demais resultados obtidos para este eletrólito.

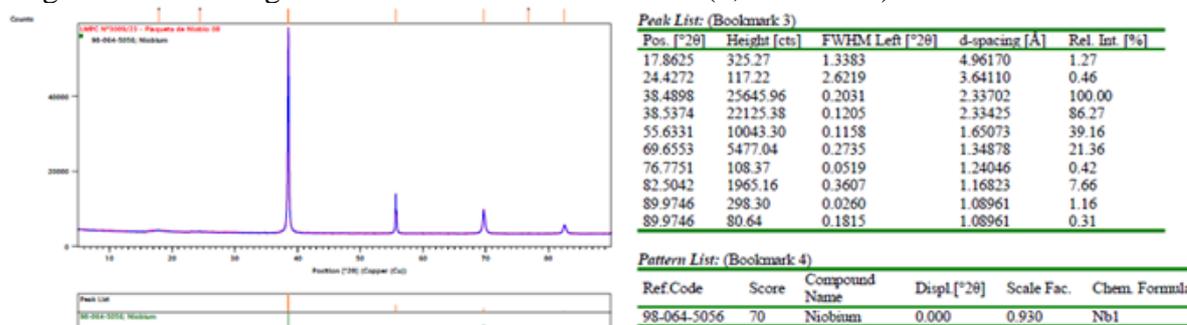
Quadro 8 – Fases identificadas por DRX nas amostras anodizadas em NH_4OH

Conc.	Tensão	Amostras	Fase identificada
0,1 M	80 V	08	Nb (nióbio)
0,1 M	150 V	12	Nb (nióbio)
0,5 M	80 V	16	Nb (nióbio)

Fonte: O autor, 2024.

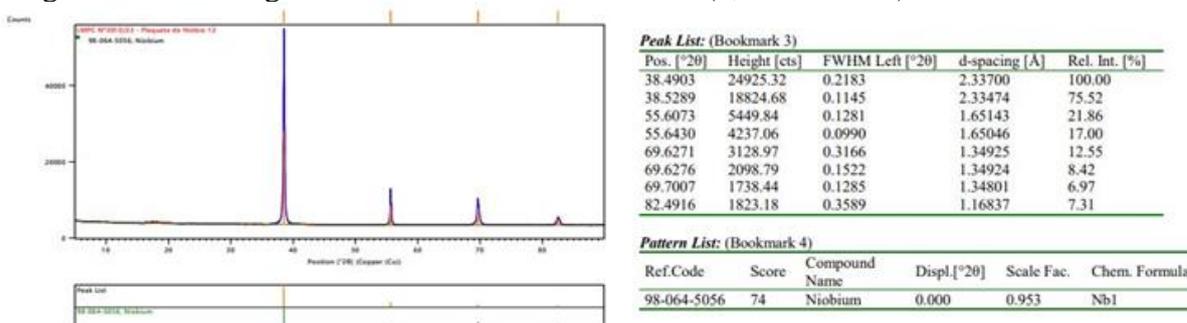
Os difratogramas de Raios-X das amostras anodizadas em NH_4OH estão apresentadas nas Figuras 35 a 37

Figura 35 – Difratograma de Raios-X da Amostra 08 (0,1 M / 80 V)



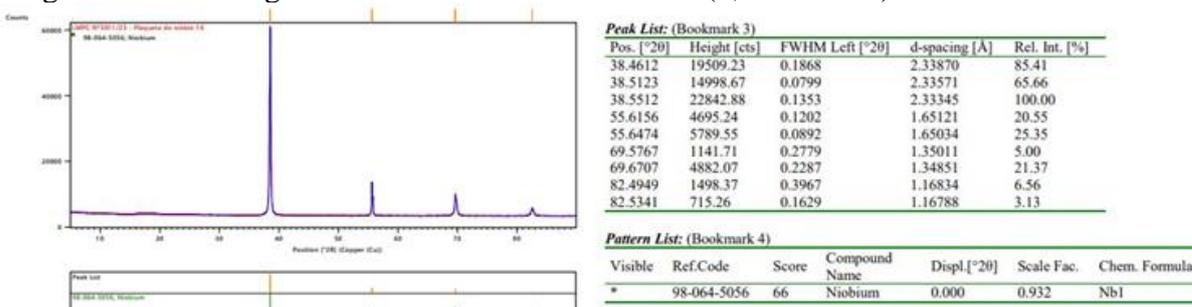
Fonte: O autor, 2024.

Figura 36 – Difratograma de Raios-X da Amostra 12 (0,1 M / 150 V)



Fonte: O autor, 2024.

Figura 37 – Difratograma de Raios-X da Amostra 16 (0,5 M / 80 V)



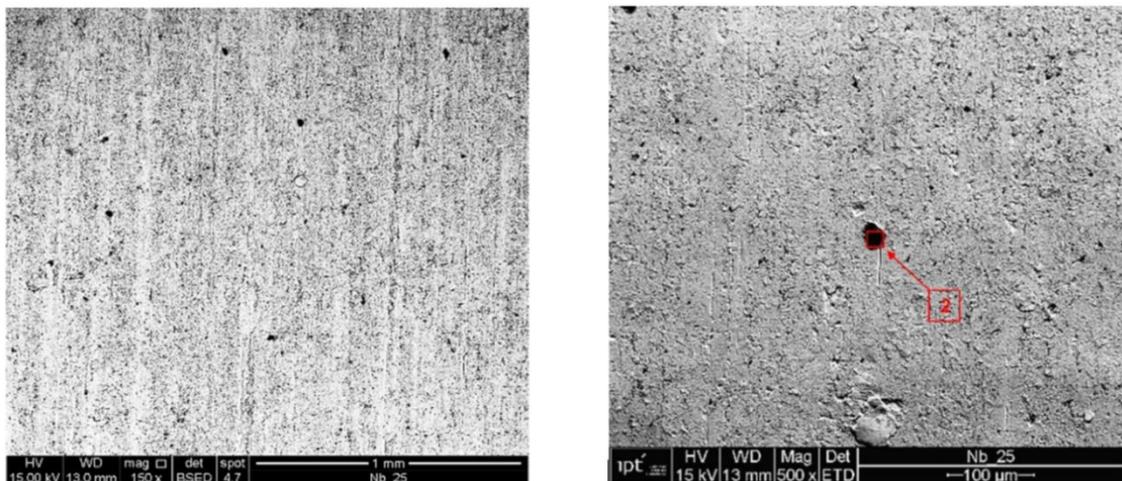
Fonte: O autor, 2024.

3.3.2 Filmes obtidos por anodização em Na_3PO_4

3.3.2.1 Análise por MEV-EDS

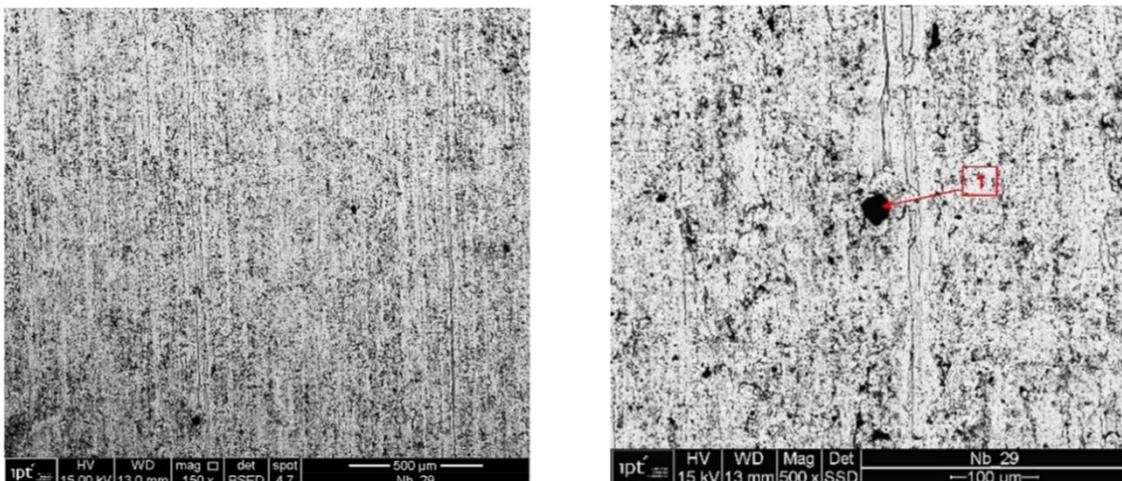
As micrografias das análises de MEV das amostras anodizadas em Na_3PO_4 estão apresentadas nas Figuras 38 a 41.

Figura 38 – Micrografias da Amostra 25 (0,1 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X



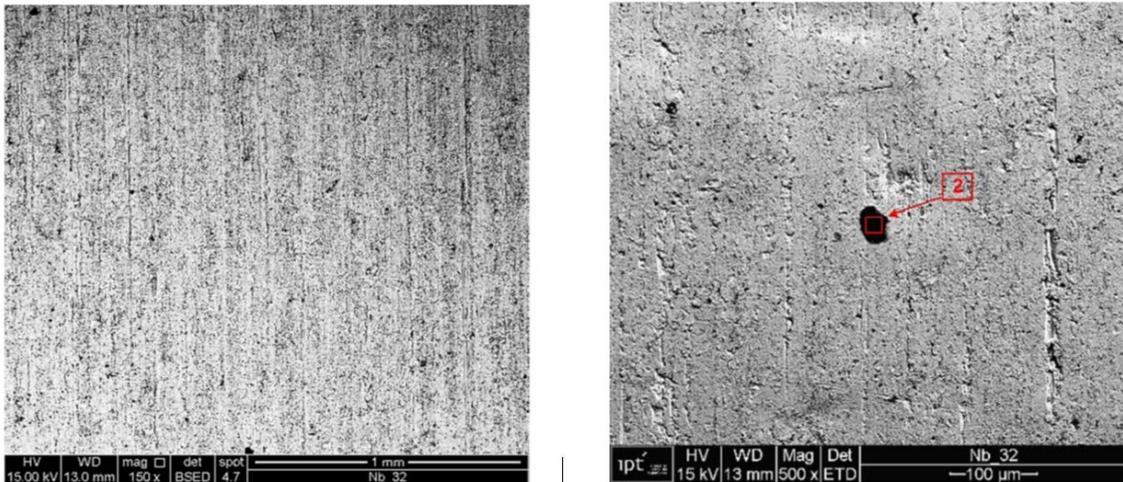
Fonte: O autor, 2024.

Figura 39 – Micrografias da Amostra 29 (0,1 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X



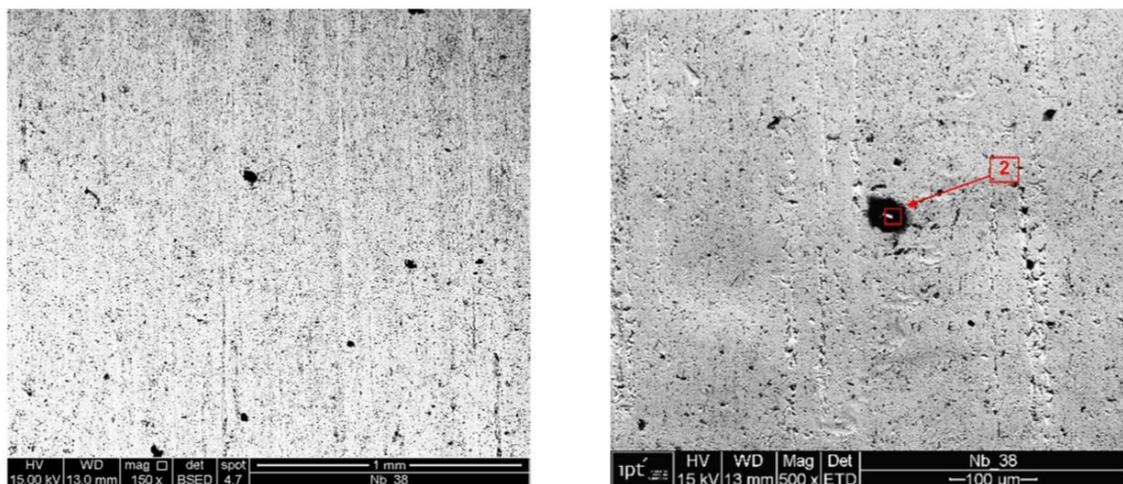
Fonte: O autor, 2024.

Figura 40 – Micrografias da Amostra 32 (0,5 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X



Fonte: O autor, 2024.

Figura 41 – Micrografias da Amostra 38 (1 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X



Fonte: O autor, 2024.

Embora não tenha sido viável comparar todas as condições de concentração e tensão aplicadas para o eletrólito composto por solução de Na_3PO_4 , a avaliação visual das micrografias das amostras 25, 29, 32 e 38, produzidas neste eletrólito, apresentaram resultado semelhante. Na magnificação de 150 vezes, superfícies com aspectos semelhantes, sem diferenças notáveis. Mas em magnificação de 500 vezes as amostras anodizadas em 80 V tenderam a apresentar superfícies mais uniformes, com menos imperfeições, conforme a concentração do eletrólito era maior.

Segundo Ono *et al.* (2009) a espessura de filmes formados em uma mesma tensão aumenta ligeiramente com o aumento do pH. Por sua vez, segundo Sul *et al.* (2001) as tensões

de formação anódica em eletrólitos ácidos são mais elevadas do que em eletrólitos alcalinos para o titânio, sugerindo que o comportamento do crescimento do óxido muda com o pH.

Ainda de acordo com Sul *et al.* (2001), uma maior condutividade do eletrólito pode levar a um aumento da eficiência da anodização, permitindo um melhor fluxo de corrente através da solução e conseqüentemente um crescimento mais rápido e uniforme do filme de óxido.

No Quadro 9, estão apresentados os elementos químicos identificados nas áreas e nos pontos analisados por MEV-EDS das amostras anodizadas em Na_3PO_4 .

Quadro 9 – Elementos químicos identificados nas amostras anodizadas em Na_3PO_4 analisadas por MEV-EDS

Conc.	Tensão	Amostras	Áreas	Pontos
0,1 M	80 V	25	Nb, O, C, Si, Al	Nb, O, C, Cl, Si, Na, K
0,1 M	150 V	29	Nb, O, C, Si	Nb, O, C, Al, Cl, Ca, Na, Si
0,5 M	80 V	32	Nb, O, C, Si	Nb, O, C, Si, Cl, K, Na
1 M	80 V	38	Nb, O, C, Fe, Si, Al	Nb, O, C, Ca, Fe, Si, Cl, Al, Na

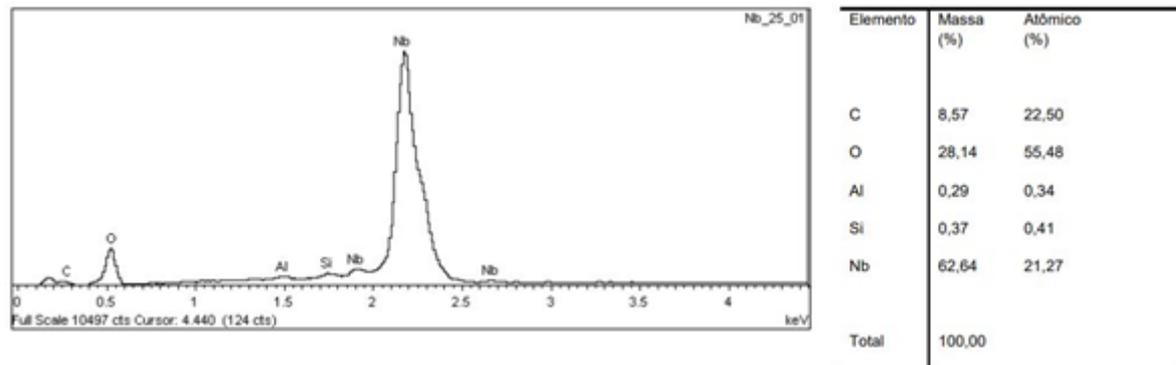
Fonte: O autor, 2024.

Em todas as amostras, as áreas analisadas apresentaram os elementos nióbio, oxigênio e carbono como majoritários e os elementos ferro, silício e alumínio como minoritários.

Apresentaram ainda teores de oxigênio iguais ou superiores a 25 % em massa e o elemento carbono ocorreu como majoritário seguido pelo nióbio e os elementos ferro, silício, alumínio, cálcio, sódio, potássio e cloro apresentaram-se como minoritários nos pontos analisados. Novamente nota-se nos resultados da análise por EDS elementos presentes nas impurezas admitidas na composição original do nióbio utilizado.

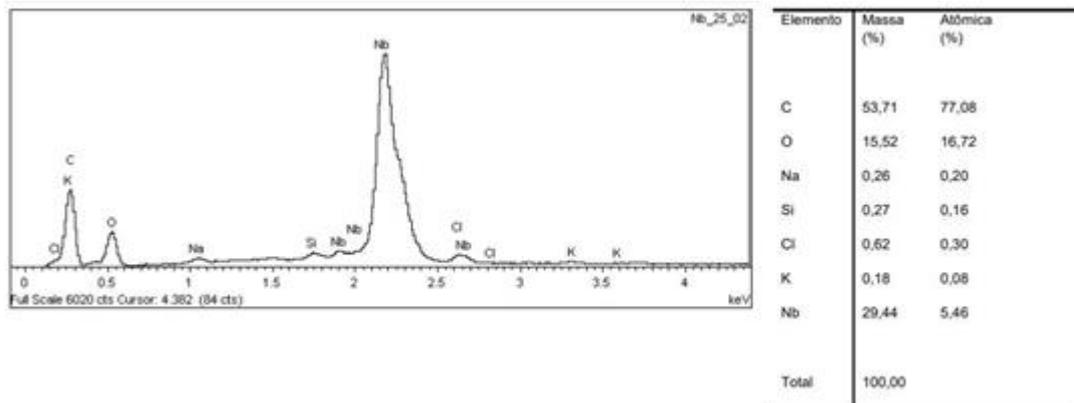
Os espectros de energia dispersiva das amostras anodizadas em Na_3PO_4 estão apresentadas nas Figuras 42 a 49.

Figura 42 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 25 (0,1 M / 80 V) Área Total da Amostra



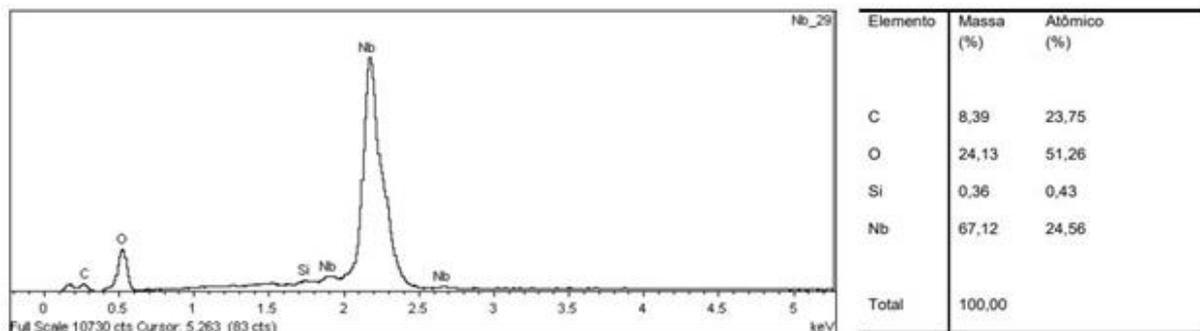
Fonte: O autor, 2024.

Figura 43 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 25 (0,1 M / 80 V) Análise Pontual



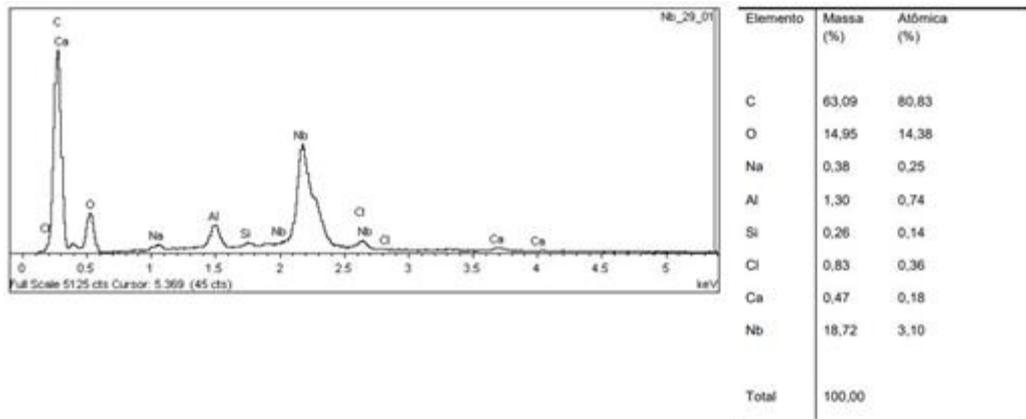
Fonte: O autor, 2024.

Figura 44 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 29 (0,1 M / 150 V) Área Total da Amostra



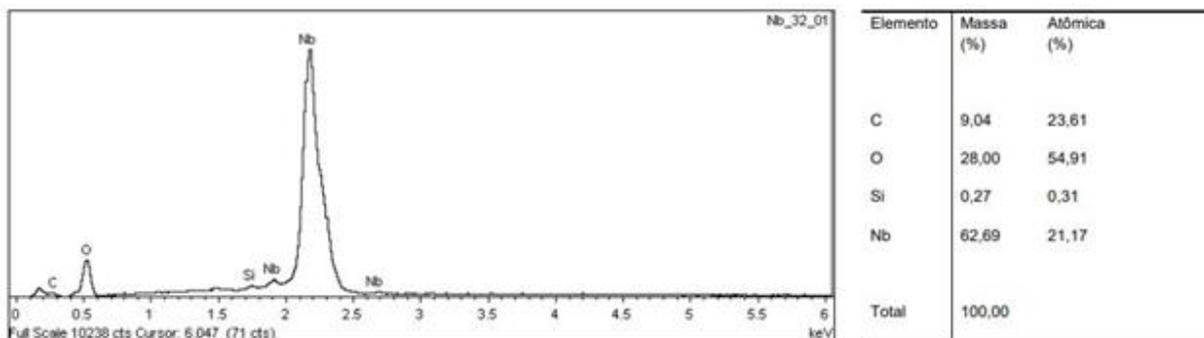
Fonte: O autor, 2024.

Figura 45 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 29 (0,1 M / 150 V) Análise Pontual



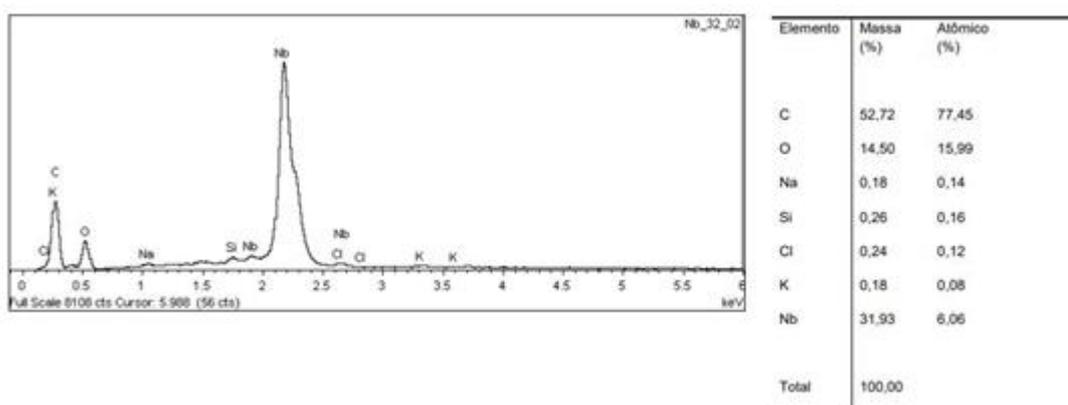
Fonte: O autor, 2024.

Figura 46 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 32 (0,5 M / 80 V) Área Total da Amostra



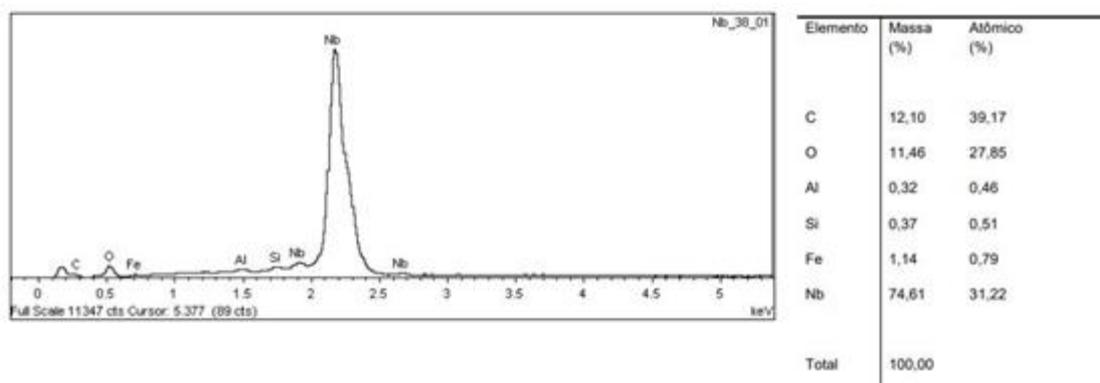
Fonte: O autor, 2024.

Figura 47 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 32 (0,5 M / 80 V) Análise Pontual



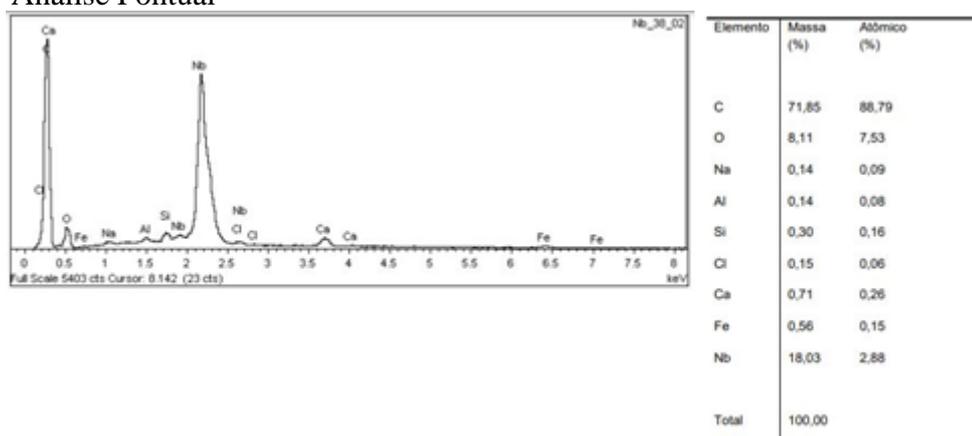
Fonte: O autor, 2024.

Figura 48 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 38 (1 M / 80 V) Área Total da Amostra



Fonte: O autor, 2024.

Figura 49 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 38 (1 M / 80 V) Análise Pontual



Fonte: O autor, 2024.

3.3.2.2 Análise por Espectroscopia Raman

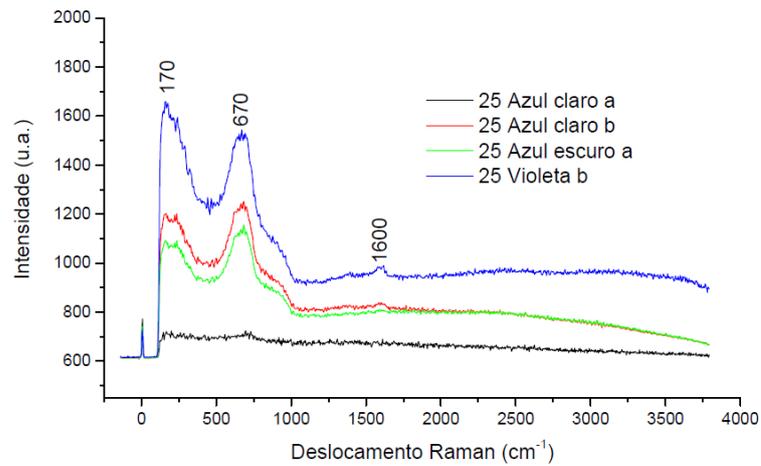
As amostras anodizadas em Na_3PO_4 (25, 29, 32 e 38) apresentaram picos definidos.

A literatura atribui ao NbO_2 e ao Nb_2O_5 as bandas entre 630 cm^{-1} e 680 cm^{-1} (ARSOVA *et al.*, 2006; PITTMAN e BELL, 1993). Os espectros obtidos apresentaram bandas entre 660 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , indicando a possível presença de NbO_2 e Nb_2O_5 .

As bandas em 1340 cm^{-1} e em 1600 cm^{-1} foram observadas em pelo menos um dos espectros obtidos. Elas são atribuídas, pela literatura, à presença de carbono amorfo (TALLANT *et al.*, 1997).

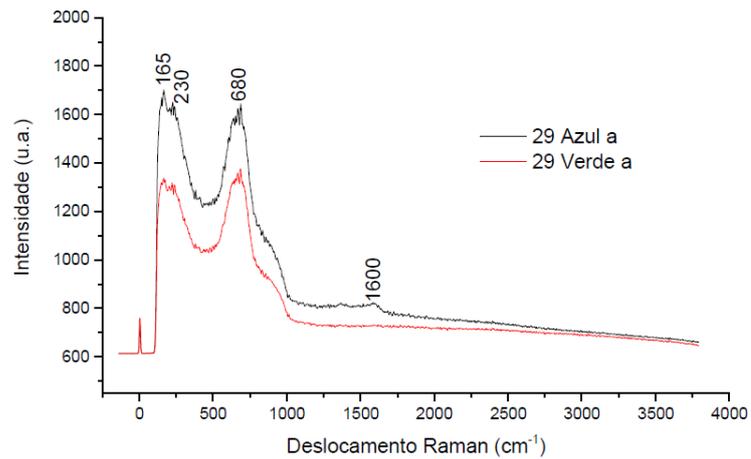
Os espectros Raman estão apresentados nas Figuras 50 a 53.

Figura 50 – Espectros Raman da Amostra 25 (0,1 M / 80 V)



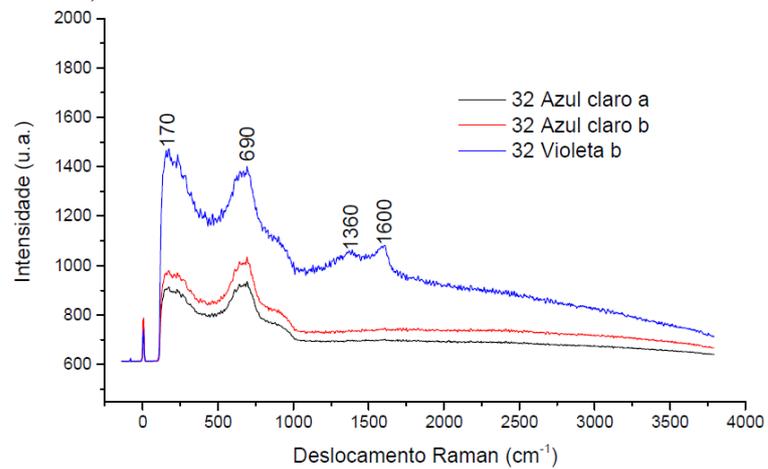
Fonte: O autor, 2024.

Figura 51 – Espectros Raman da Amostra 29 (0,1 M / 150 V)



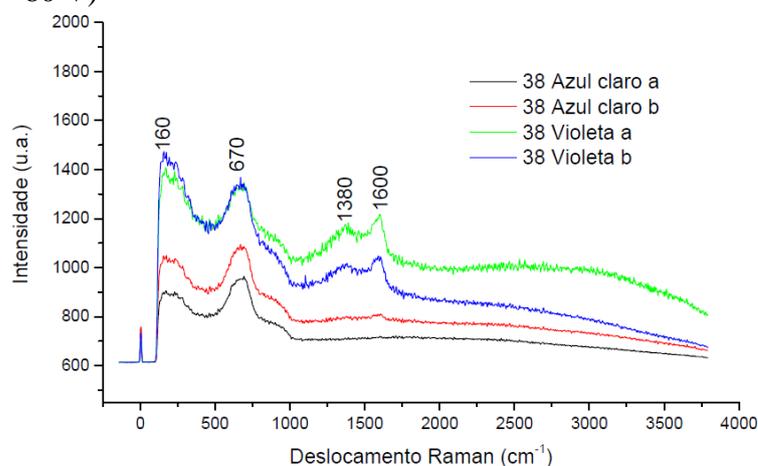
Fonte: O autor, 2024.

Figura 52 – Espectros Raman da Amostra 32 (0,5 M / 80 V)



Fonte: O autor, 2024.

Figura 53 – Espectros Raman da Amostra 38 (1 M / 80 V)



Fonte: O autor, 2024.

3.3.2.3 Análise por difração de raios-X (DRX)

As fases identificadas por DRX nas amostras anodizadas em Na_3PO_4 estão compiladas no Quadro 10.

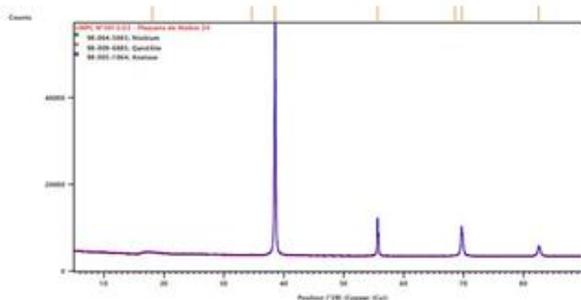
Quadro 10 – Fases identificadas por DRX nas amostras anodizadas em Na_3PO_4

Conc.	Tensão	Amostras	Fases identificadas
0,1 M	80 V	24	Nb (nióbio); $\text{Mg}_2\text{O}_4\text{Ti}$ (Qandilite); O_2Ti (Anatásio)
0,1 M	150 V	28	Nb (nióbio); $\text{Mg}_2\text{O}_4\text{Ti}$ (Qandilite); O_2Ti (Anatásio)
0,5 M	80 V	31	Nb (nióbio); $\text{Mg}_2\text{O}_4\text{Ti}$ (Qandilite); O_2Ti (Anatásio)
1 M	80 V	37	Nb (nióbio)

Fonte: O autor, 2024.

Os resultados revelaram que as fases anatásio e qandilita apresentaram sinais muito baixos, conforme pode-se constatar nos respectivos difratogramas apresentados nas Figuras 54 a 57. E como seus elementos não foram identificados pelo EDS, não há argumentos suficientes para confirmar suas existências nas amostras.

Figura 54 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 24 (0,1 M / 80 V)



Peak List: (Bookmark 3)

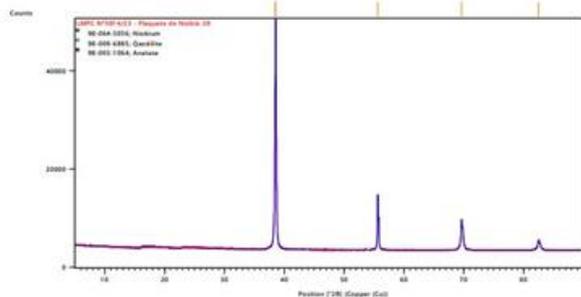
Pos. [°2θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.0843	221.67	2.7936	4.90132	1.04
34.6699	176.91	0.0439	2.58526	0.83
38.4692	17516.22	0.1889	2.33823	82.48
38.5131	13344.92	0.0781	2.33567	62.84
38.5506	21236.55	0.1270	2.33348	100.00
55.6339	8087.24	0.1196	1.65071	38.08
68.5647	25.87	7.5541	1.36754	0.12
69.6599	5825.02	0.2563	1.34870	27.43
82.5152	2089.44	0.3169	1.16810	9.84

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2θ]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	98-064-5065	69	Niobium	0.000	0.924	Nb1
*	98-009-6885	0	Qandilite	0.000	0.038	Mg ₂ O ₄ Ti1
*	98-003-1064	5	Anatase	0.000	1.463	O2 Ti1

Fonte: O autor, 2024.

Figura 55 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 28 (0,1 M / 150 V)



Peak List: (Bookmark 3)

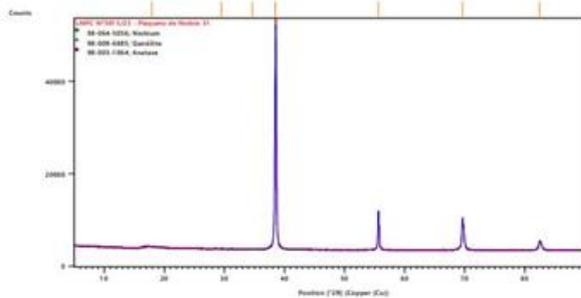
Pos. [°2θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
38.4875	22190.57	0.2089	2.33716	100.00
38.5317	17260.18	0.1235	2.33458	77.78
55.6243	10537.33	0.1187	1.65097	47.49
69.6457	5284.61	0.2691	1.34894	23.81
82.4917	1703.44	0.3573	1.16837	7.68

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2θ]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	98-064-5056	80	Niobium	0.000	0.963	Nb1
*	98-009-6885	2	Qandilite	0.000	0.757	Mg ₂ O ₄ Ti1
*	98-003-1064	1	Anatase	0.000	2.341	O2 Ti1

Fonte: O autor, 2024.

Figura 56 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 31 (0,5 M / 80 V)



Peak List: (Bookmark 3)

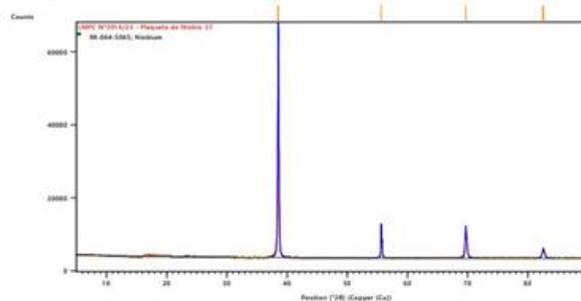
Pos. [°2θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
17.9350	194.94	2.5501	4.94181	0.50
29.4804	124.85	0.0260	3.02747	0.32
34.6394	159.32	0.0393	2.58747	0.41
38.5030	38951.46	0.1827	2.33625	100.00
55.6201	7720.77	0.1375	1.65108	19.82
69.6411	5848.32	0.2730	1.34902	15.01
82.4838	1736.35	0.3817	1.16847	4.46

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2θ]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	98-064-5056	79	Niobium	0.000	0.955	Nb1
*	98-009-6885	1	Qandilite	0.000	0.189	Mg ₂ O ₄ Ti1
*	98-003-1064	4	Anatase	0.000	0.582	O2 Ti1

Fonte: O autor, 2024.

Figura 57 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 37 (1 M / 80 V)



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
38.4940	26677.98	0.1759	2.33678	100.00
38.5408	23267.29	0.1131	2.33405	87.22
55.6351	7333.80	0.1234	1.65067	27.49
69.6619	6349.30	0.2400	1.34866	23.80
82.4743	951.18	0.4277	1.16858	3.57
82.5434	1297.21	0.2304	1.16777	4.86

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2θ]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	98-064-5065	71	Niobium	0.000	0.933	Nb1

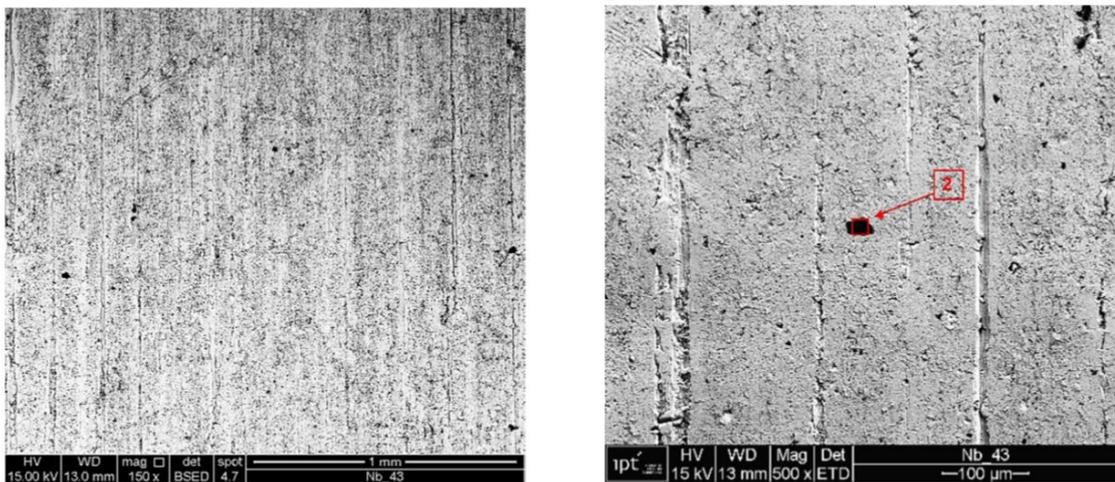
Fonte: O autor, 2024.

3.3.3 Filmes obtidos por anodização em H_3PO_4

3.3.3.1 Análise por MEV-EDS

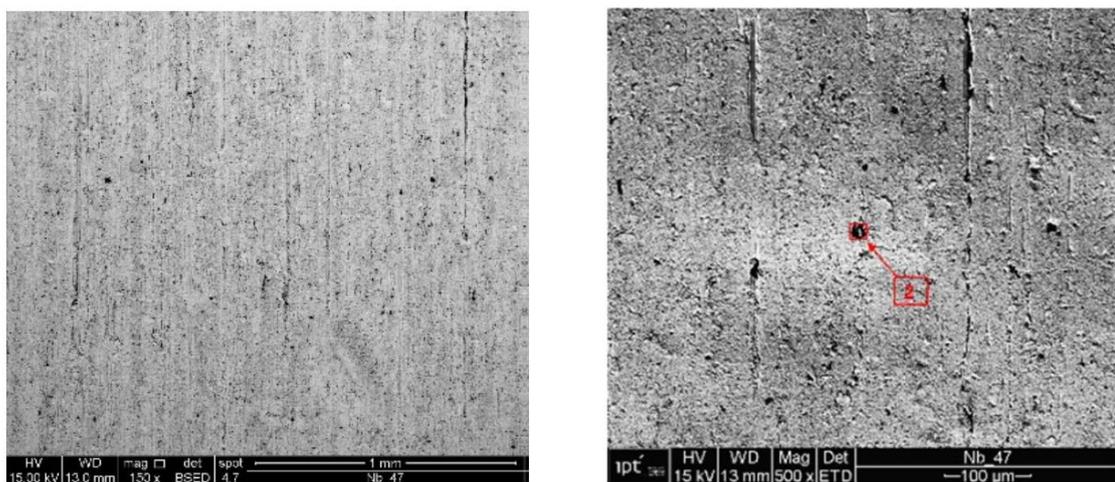
As micrografias das análises de MEV das amostras anodizadas em H_3PO_4 estão apresentadas nas Figuras 58 a 63.

Figura 58 – Micrografias da Amostra 43 (0,1 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X



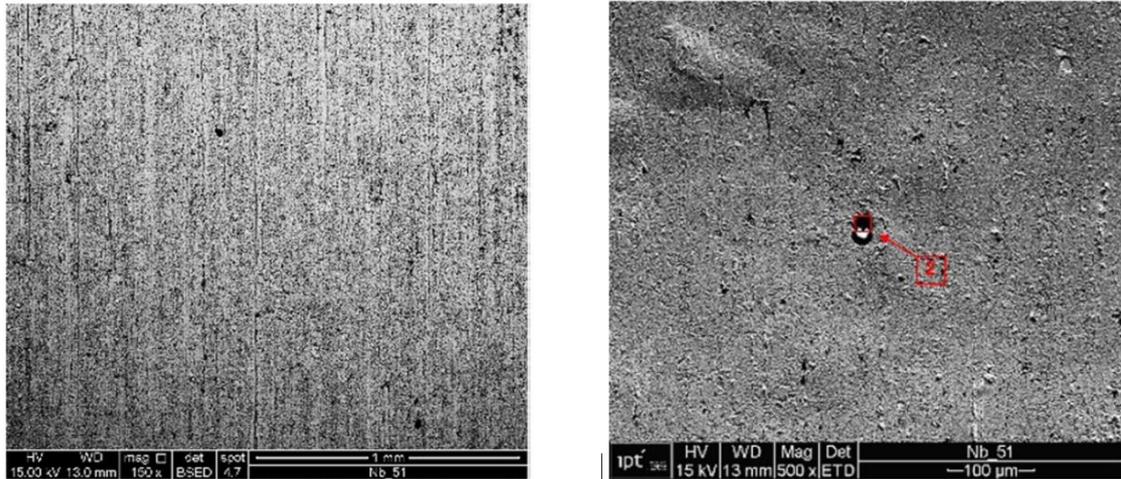
Fonte: O autor, 2024.

Figura 59 – Micrografias da Amostra 47 (0,1 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X



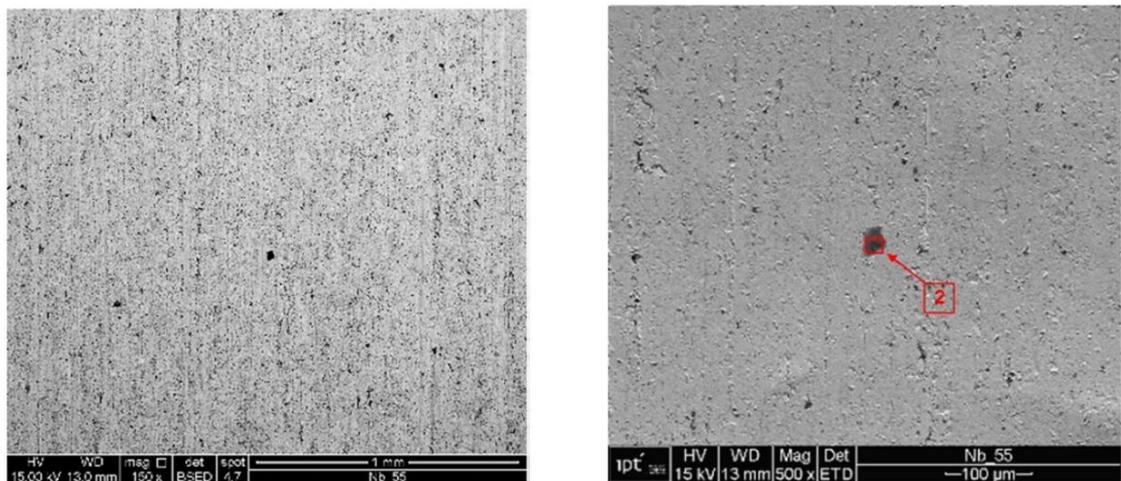
Fonte: O autor, 2024.

Figura 60 – Micrografias da Amostra 51 (0,5 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X



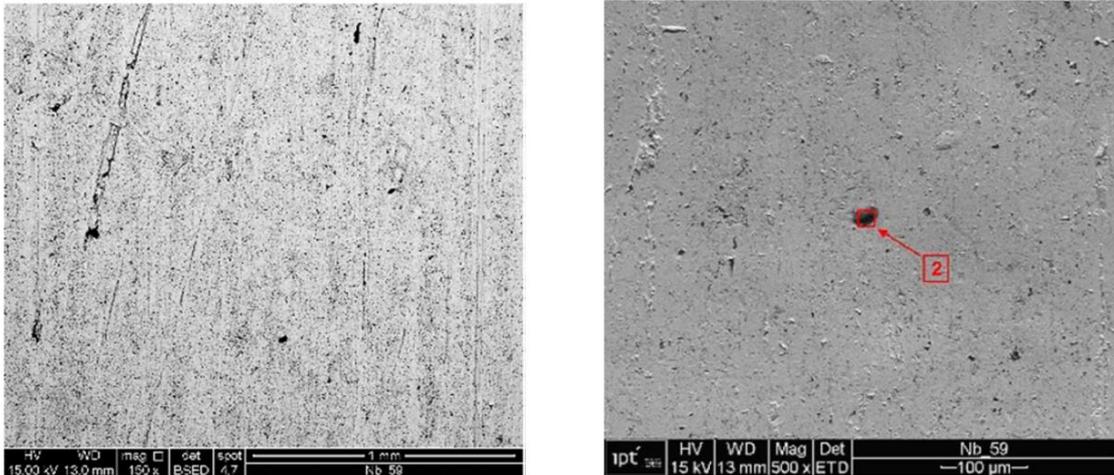
Fonte: O autor, 2024.

Figura 61 – Micrografias da Amostra 55 (0,5 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X



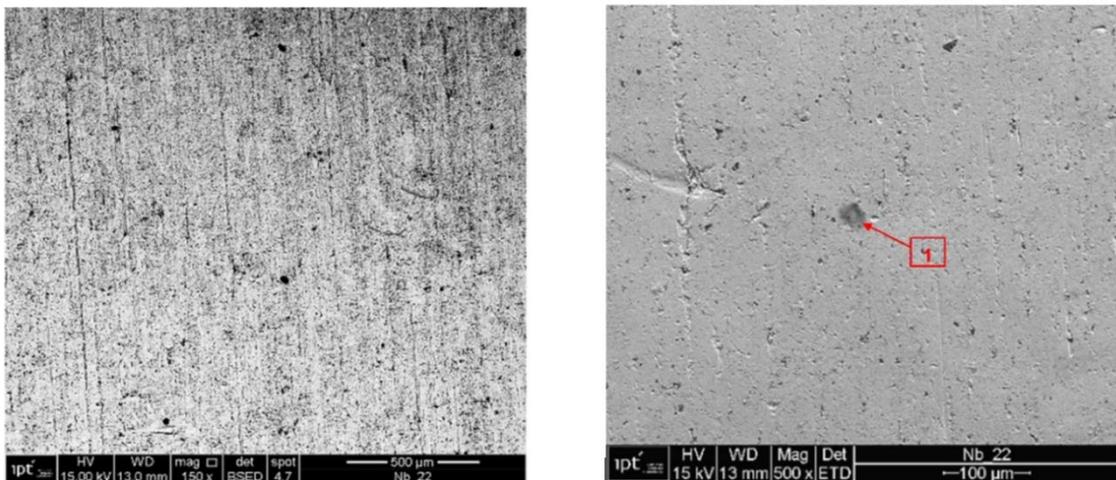
Fonte: O autor, 2024.

Figura 62 – Micrografias da Amostra 59 (1 M / 80 V) com magnificações de 150X e 500X



Fonte: O autor, 2024.

Figura 63 – Micrografias da Amostra 22 (1 M / 150 V) com magnificações de 150X e 500X



Fonte: O autor, 2024.

Avaliando visualmente as micrografias das amostras 43, 47, 51, 55, 59 e 22, todas anodizadas em soluções de H_3PO_4 , única condição experimental na qual foi possível anodizar todas as amostras previstas, notou-se que em magnificação de 150 vezes não há diferenças relevantes entre os aspectos superficiais das amostras anodizadas nas diferentes concentrações do eletrólito nem das diferentes tensões elétricas aplicadas. Por sua vez, em magnificação de 500 vezes, fazendo-se uma análise comparativa entre as micrografias, nota-se uma tendência, na qual quanto maior a concentração do eletrólito e quanto maior a tensão elétrica aplicada, mais regular se mostra a superfície do filme obtido, com menos imperfeições.

No Quadro 11, estão apresentados os elementos químicos identificados nas áreas e nos pontos analisados.

Quadro 11 – Elementos químicos identificados nas amostras analisados por MEV-EDS

Conc.	Tensão	Amostras	Áreas	Pontos
0,1 M	80 V	43	Nb, O, C, Si, Al	Nb, O, C, Si
0,1 M	150 V	47	Nb, O, C, Si	Nb, O, C, Fe, Al
0,5 M	80 V	51	Nb, O, C, Si, Al	Nb, O, C, Ca, Cl, Si
0,5 M	150 V	55	Nb, O, C, Si, Al	Nb, O, C, Na, Si
1 M	80 V	59	Nb, O, C, Si	Nb, O, C
1 M	150 V	22	Nb, O, C, Si, Al	Nb, O, C

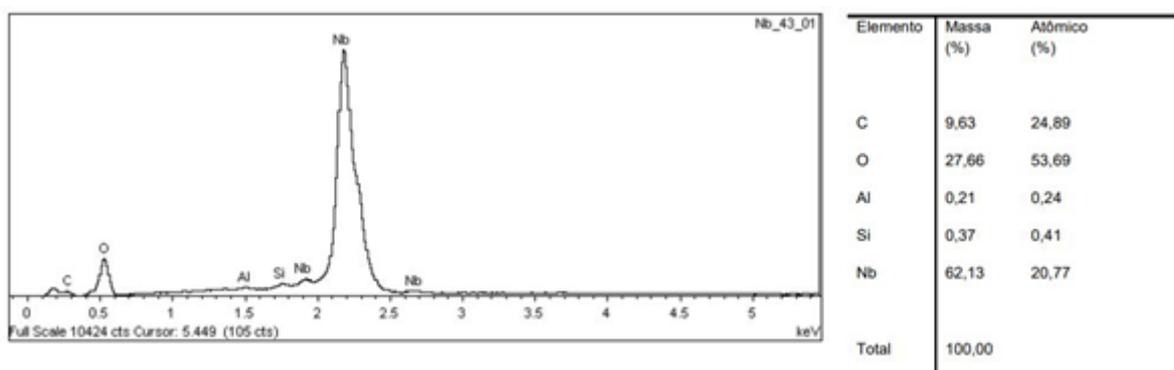
Fonte: O autor, 2024.

Em todas as amostras, as áreas analisadas apresentaram os elementos nióbio, oxigênio e carbono como majoritários e os elementos ferro, silício e alumínio como minoritários.

Apresentaram também teores de oxigênio iguais ou superiores a 25 % em massa e o elemento carbono ocorreu como majoritário seguido pelo nióbio e os elementos ferro, silício, alumínio, cálcio, sódio, potássio e cloro apresentaram-se como minoritários nos pontos analisados. Exceto a amostra 22, que apresentou o elemento nióbio como majoritário.

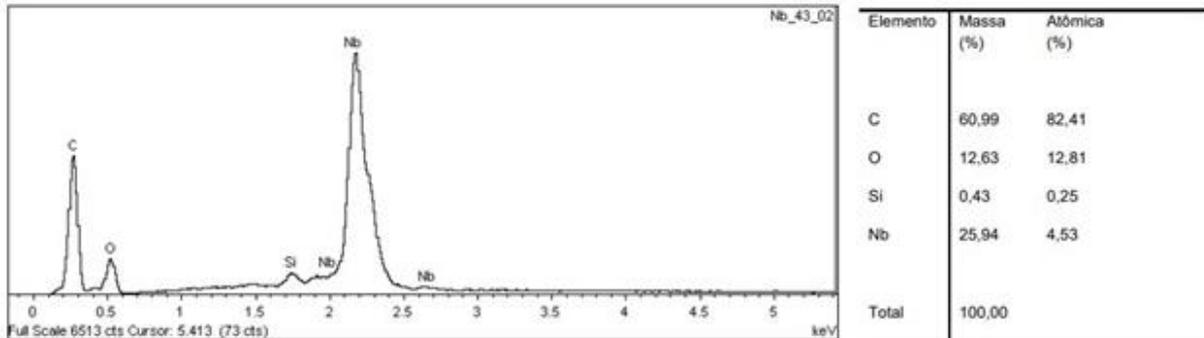
Os espectros de energia dispersiva das amostras anodizadas em H_3PO_4 estão apresentadas nas Figuras 64 a 75.

Figura 64 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 43 (0,1 M / 80 V) Área Total da Amostra



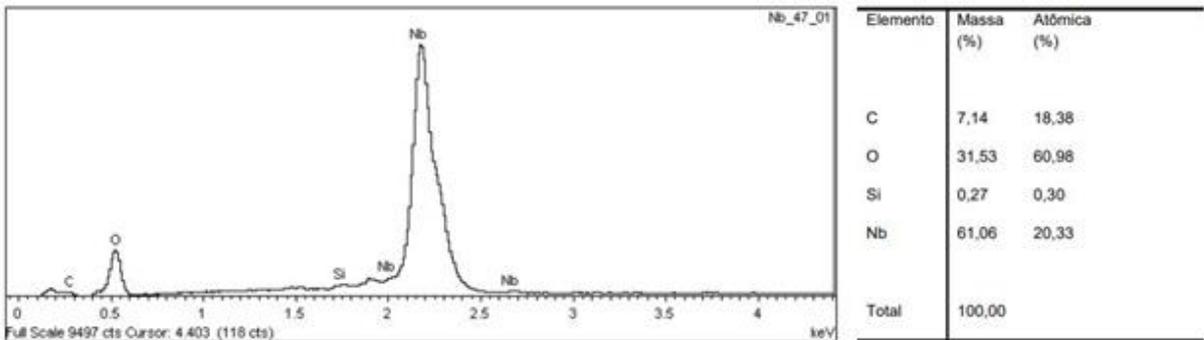
Fonte: O autor, 2024.

Figura 65 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 43 (0,1 M / 80 V) Análise Pontual



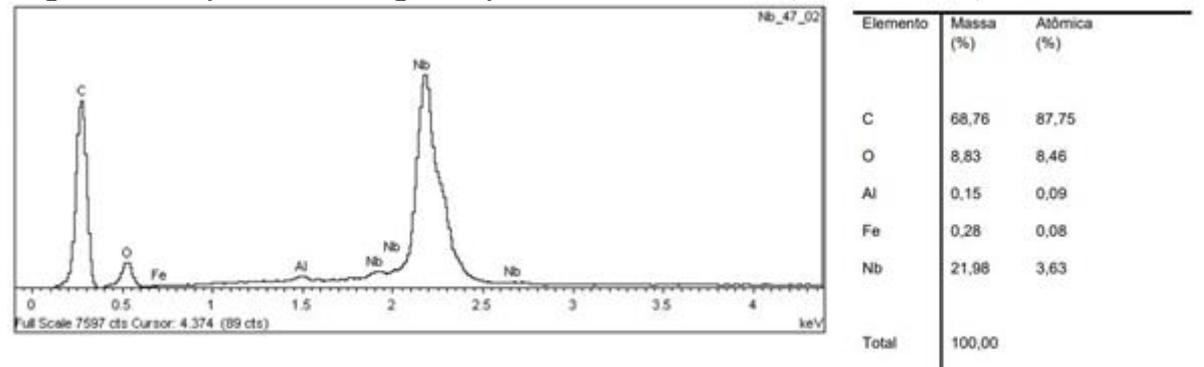
Fonte: O autor, 2024.

Figura 66 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 47 (0,1 M / 150 V) Área Total da Amostra



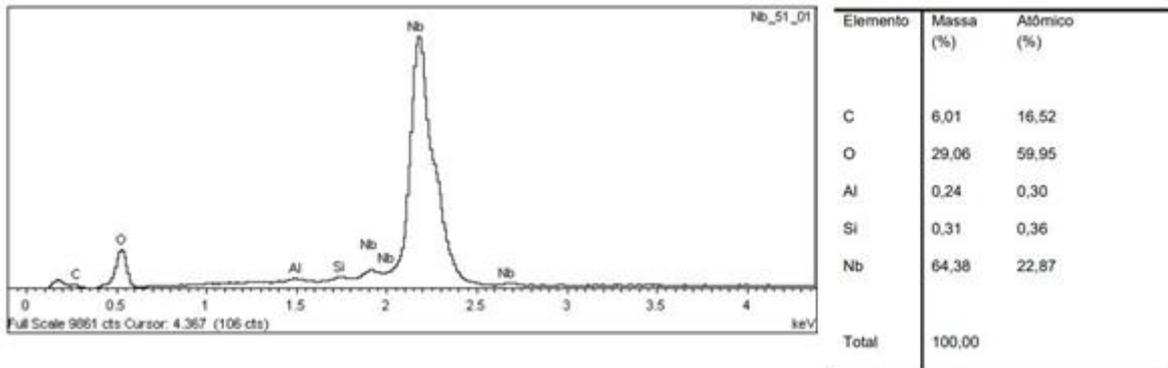
Fonte: O autor, 2024.

Figura 67 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 47 (0,1 M / 150 V) Análise Pontual



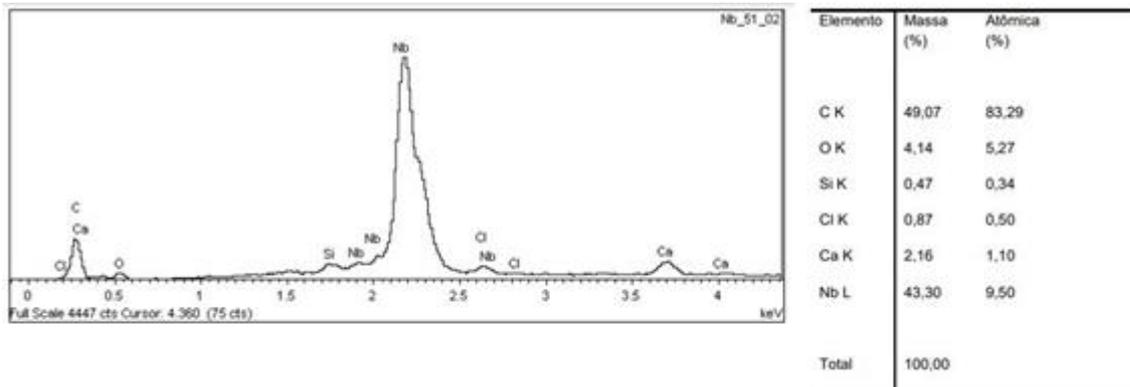
Fonte: O autor, 2024.

Figura 68 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 51 (0,5 M / 80 V) Área Total da Amostra



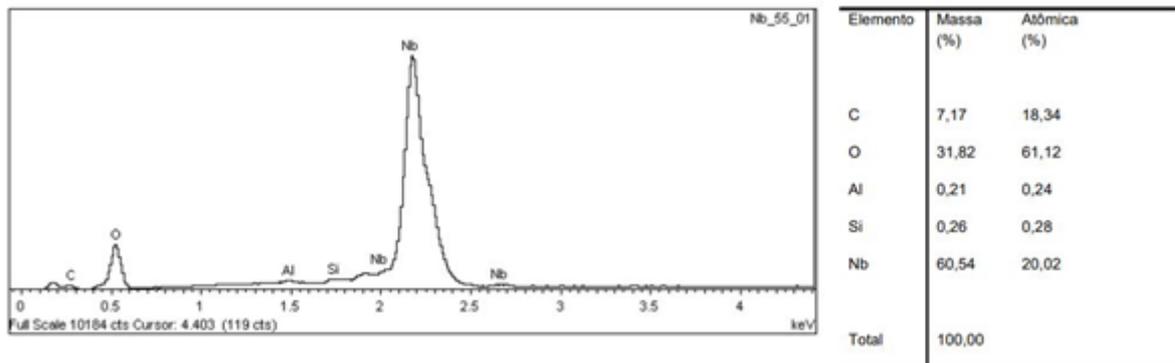
Fonte: O autor, 2024.

Figura 69 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 51 (0,5 M / 80 V) Análise Pontual



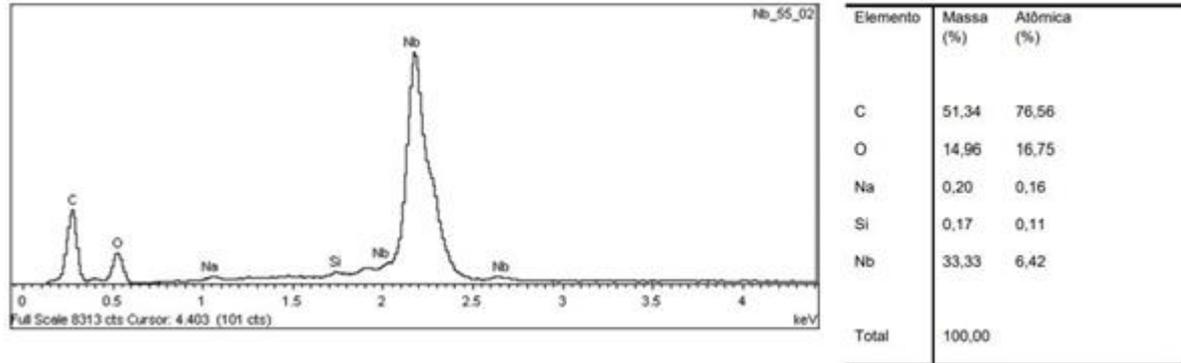
Fonte: O autor, 2024.

Figura 70 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 55 (0,5 M / 150 V) Área Total da Amostra



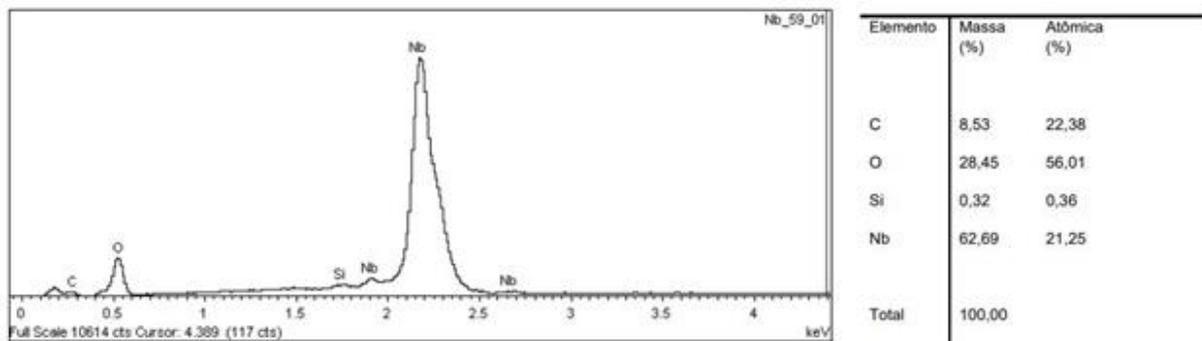
Fonte: O autor, 2024.

Figura 71 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 55 (0,5 M / 150 V) Análise Pontual



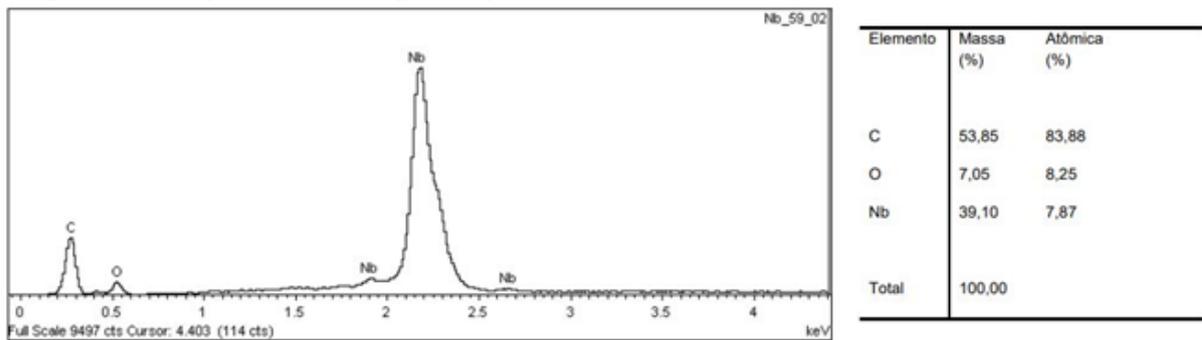
Fonte: O autor, 2024.

Figura 72 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 59 (1 M / 80 V) Área Total da Amostra



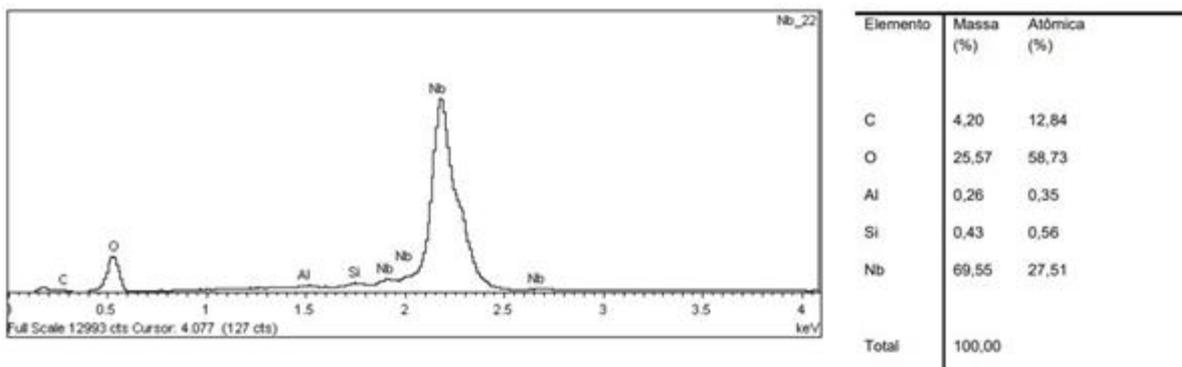
Fonte: O autor, 2024.

Figura 73 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 59 (1 M / 80 V) Análise Pontual



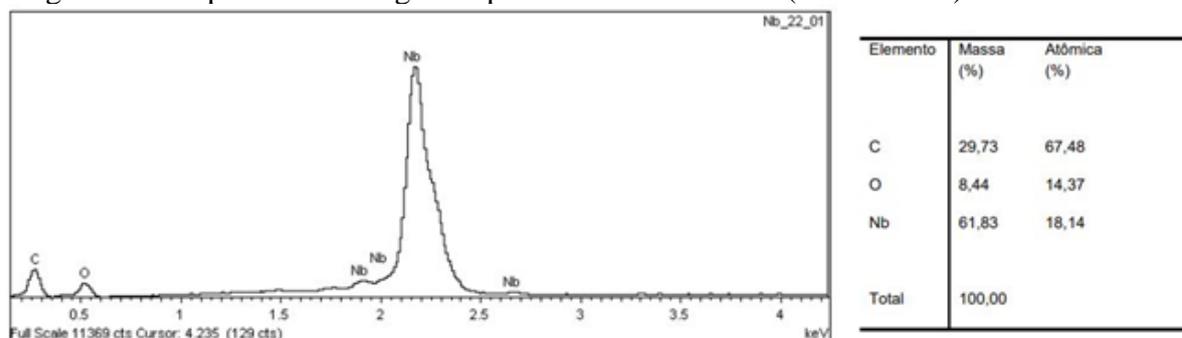
Fonte: O autor, 2024.

Figura 74 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 22 (1 M / 150 V) Área Total da Amostra



Fonte: O autor, 2024.

Figura 75 – Espectro de Energia Dispersiva da Amostra 22 (1 M / 150 V) Análise Pontual



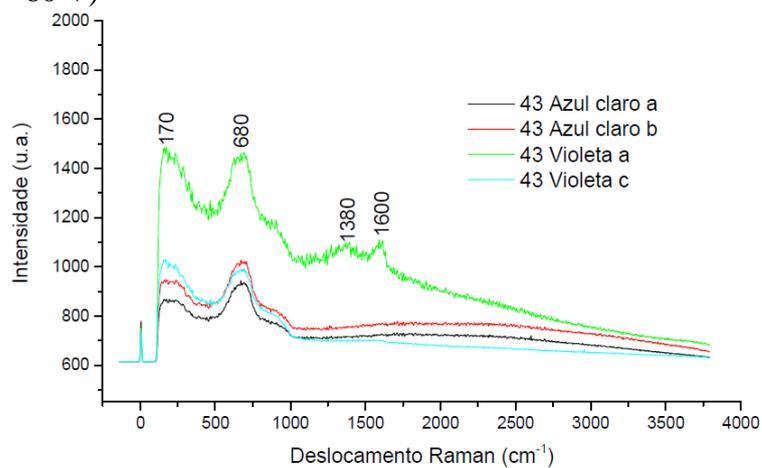
Fonte: O autor, 2024.

3.3.3.2 Análise por Espectroscopia Raman

As amostras anodizadas em H_3PO_4 (43, 47, 51, 55, 59 e 22) também apresentaram picos definidos. Assim como nos espectros obtidos nas análises das amostras anodizadas em Na_3PO_4 , os espectros Raman das amostras anodizadas em H_3PO_4 apresentaram bandas entre 660 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , indicativas da possível presença de NbO_2 e Nb_2O_5 e bandas em 1340 cm^{-1} e em 1600 cm^{-1} atribuídas, pela literatura, à presença de carbono amorfo.

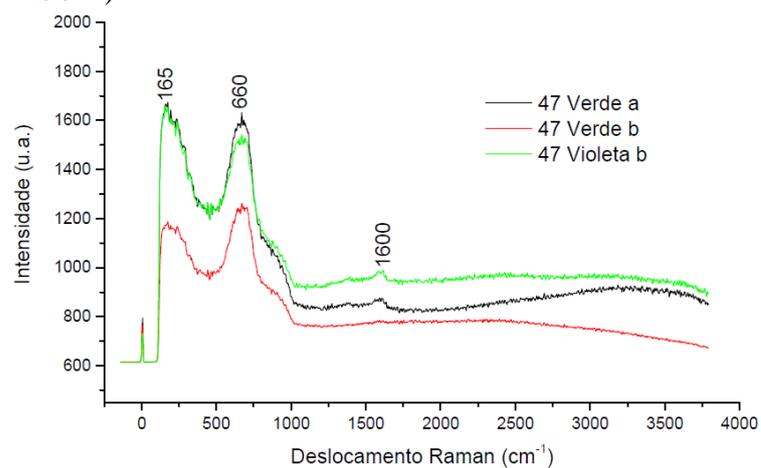
Os espectros Raman estão apresentados nas Figuras 76 a 81.

Figura 76 – Espectros Raman da Amostra 43 (0,1 M / 80 V)



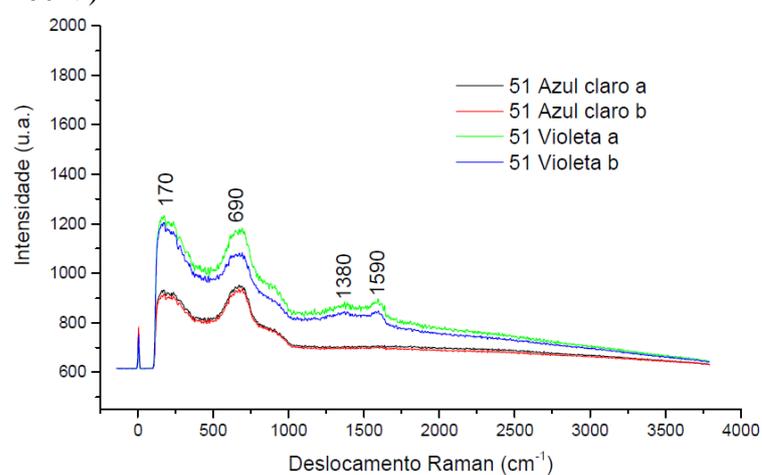
Fonte: O autor, 2024.

Figura 77 – Espectros Raman da Amostra 47 (0,1 M / 150 V)



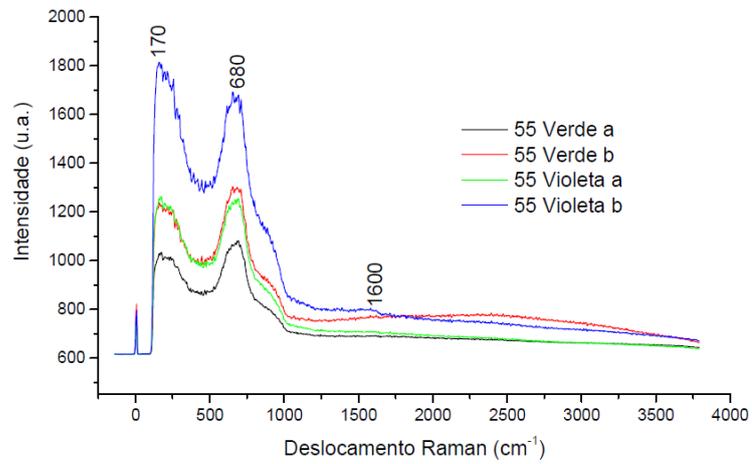
Fonte: O autor, 2024.

Figura 78 – Espectros Raman da Amostra 51 (0,5 M / 80 V)



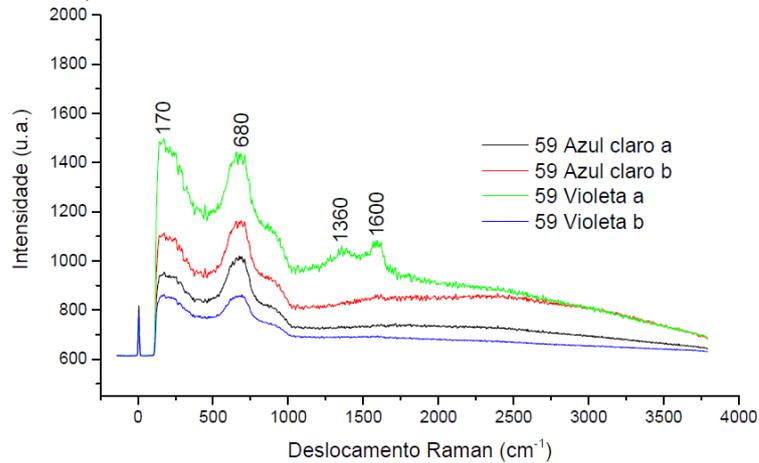
Fonte: O autor, 2024.

Figura 79 – Espectros Raman da Amostra 55 (0,5 M / 150 V)



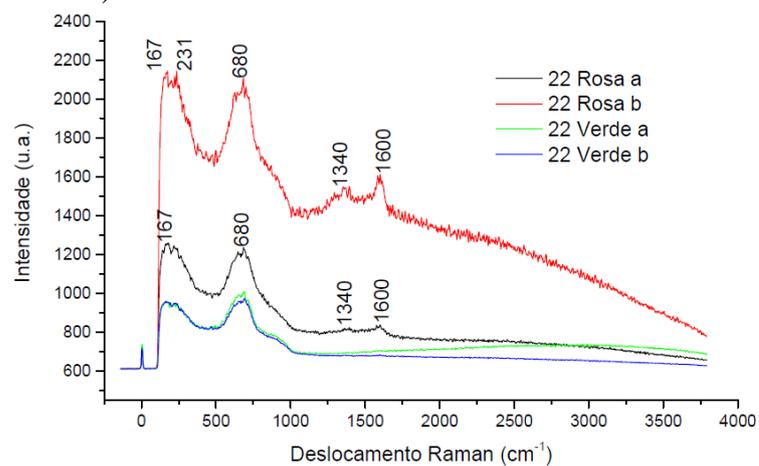
Fonte: O autor, 2024.

Figura 80 – Espectros Raman da Amostra 59 (1 M / 80 V)



Fonte: O autor, 2024.

Figura 81 – Espectros Raman da Amostra 22 (1 M / 150 V)



Fonte: O autor, 2024.

3.3.3.3 Análise por difração de raios-X (DRX)

As fases identificadas por DRX nas amostras anodizadas em H_3PO_4 estão compiladas no Quadro 12.

Quadro 12 – Fases identificadas por DRX nas amostras anodizadas em H_3PO_4

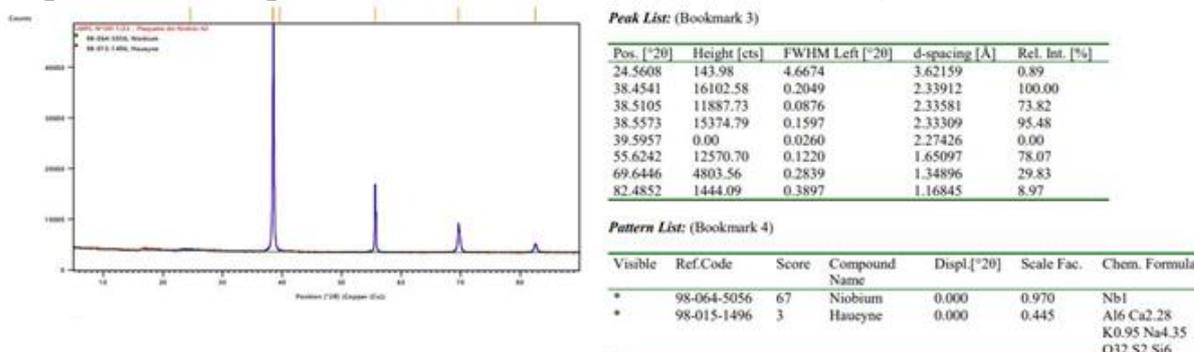
Conc.	Tensão	Amostras	Fases identificadas
0,1 M	80 V	42	Nb (nióbio); $Al_6 Ca_{2.28} K_{0.95} Na_{4.35} O_{32} S_2 Si_6$ (Haueyne)
0,1 M	150 V	46	Nb (nióbio)
0,5 M	80 V	50	Nb (nióbio)
0,5 M	150 V	54	Nb (nióbio)
1 M	80 V	58	Nb (nióbio); $Mg_2 O_4 Ti$ (Oandilite); $O_2 Ti$ (Anatase)
1 M	150 V	23	Nb (nióbio); C Ta (carbeto de tântalo)

Fonte: O autor, 2024.

Os resultados revelaram que as fases anatásio, CTa, qandilita e haueyne apresentaram sinais muito baixos. E como seus elementos não foram identificados pelo EDS, não há argumentos suficientes para confirmar suas existências nas amostras.

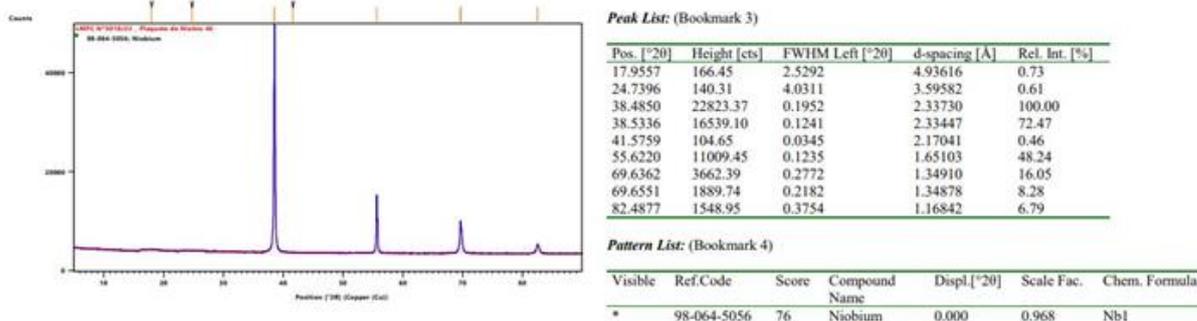
Os difratogramas de Raios-X das amostras anodizadas em H_3PO_4 estão apresentadas nas Figuras 82 a 87.

Figura 82 – Difratograma de Raios-X da Amostra 42 (0,1 M / 80 V)



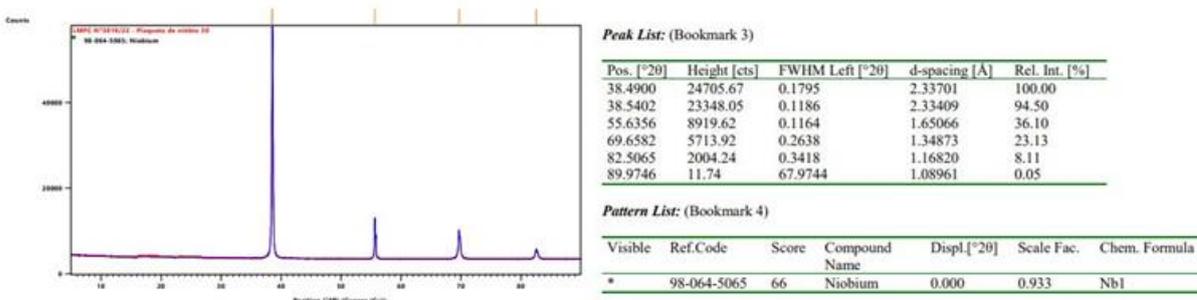
Fonte: O autor, 2024.

Figura 83 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 46 (0,1 M / 150 V)



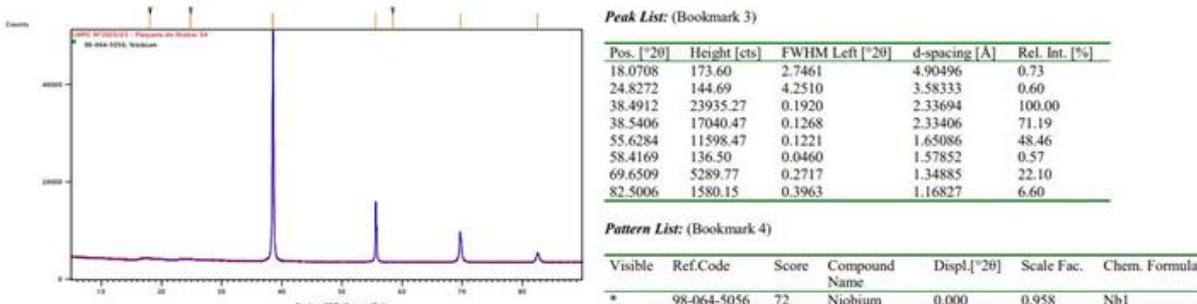
Fonte: O autor, 2024.

Figura 84 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 50 (0,5 M / 80 V)



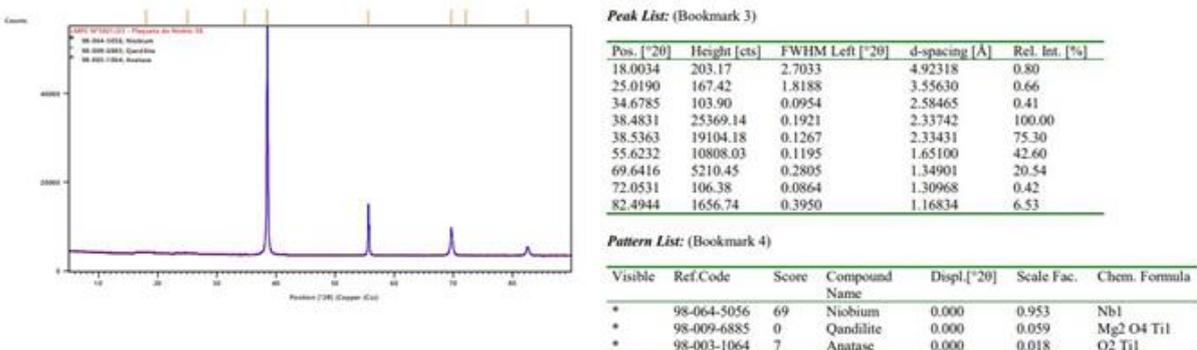
Fonte: O autor, 2024.

Figura 85 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 54 (0,5 M / 150 V)



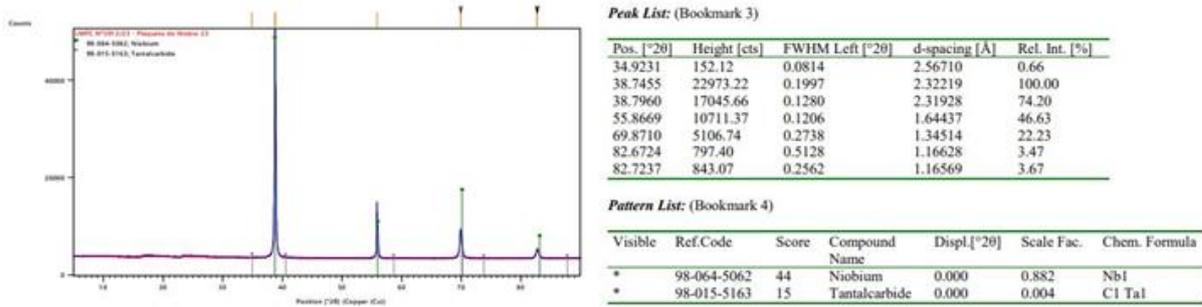
Fonte: O autor, 2024.

Figura 86 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 58 (1 M / 80 V)



Fonte: O autor, 2024.

Figura 87 – Difratoograma de Raios-X da Amostra 23 (1 M / 150 V)



Fonte: O autor, 2024.

CONCLUSÃO

Foi demonstrado através dos resultados obtidos que as soluções de H_3PO_4 e Na_3PO_4 foram eficazes na formação de filmes de óxido de nióbio por anodização eletrolítica, enquanto as soluções de NH_4OH não produziram os resultados esperados.

As soluções de H_3PO_4 nas três concentrações estudadas (0,1 M, 0,5 M e 1 M) e em tensões elétricas de 80 V e 150 V, foram eficazes. De forma semelhante, as soluções de Na_3PO_4 nas três concentrações estudadas em tensão elétrica de 80 V também foram eficazes, mas em tensão de 150 V somente a concentração de 0,1 M teve a mesma eficácia.

Por sua vez as soluções de NH_4OH , em todas as concentrações estudadas e em todas as tensões elétricas aplicadas não foram eficazes na formação de filmes de óxido de nióbio por anodização eletrolítica.

A concentração dos eletrólitos afetou diretamente a condutividade e o comportamento da anodização, o que foi ratificado pela literatura consultada.

Alterações nas propriedades dielétricas dos filmes foram atribuídas à incorporação de diferentes espécies do eletrólito, como fósforo e variaram de acordo com a concentração e a composição do eletrólito. Foi observada mudança no comportamento do processo de anodização a partir de uma determinada tensão elétrica, sugerindo a ruptura do isolamento dielétrico do filme formado.

As diferentes cores observadas nas amostras anodizadas em diferentes tensões elétricas sugerem variações na espessura do filme de óxido de nióbio e a análise das respectivas micrografias indica que a espessura do filme pode ainda aumentar ligeiramente com o aumento do pH do eletrólito.

As análises por MEV-EDS revelaram a presença de elementos característicos do nióbio e do óxido de nióbio nas amostras anodizadas, com variações nos teores de oxigênio e a presença de impurezas. Os espectros obtidos por Espectroscopia Raman sugerem a presença de NbO_2 e Nb_2O_5 nos filmes de óxido de nióbio, além de carbono amorfo.

Os resultados ratificam que a composição e a concentração dos eletrólitos, têm influência sobre a viabilidade e eficácia do processo de anodização eletrolítica. O que evidencia a importância de otimizar essas condições para obter resultados desejáveis.

A composição e a concentração dos eletrólitos demonstraram serem capazes de influenciar também as propriedades dielétricas dos filmes formados na anodização eletrolítica. E a concentração dos eletrólitos revelou ainda a capacidade de afetar diretamente a sua condutividade e conseqüentemente o comportamento reacional do processo de anodização.

Em resumo, o estudo proporcionou percepções valiosas sobre os efeitos das condições de anodização e dos tipos de eletrólitos nas propriedades dos filmes de óxido de nióbio, contribuindo para o avanço no desenvolvimento de novos materiais com aplicações potenciais em diversas áreas da indústria.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros poderiam estudar as variações de espessura e de dureza dos filmes obtidos por anodização eletrolítica em função das composições e concentrações dos eletrólitos.

Outra sugestão seria a avaliação da influência da condutividade dos eletrólitos nas características dos filmes obtidos pela anodização eletrolítica.

Sugere-se ainda o estudo da influência das composições e concentrações dos eletrólitos na velocidade de formação dos filmes obtidos pela anodização eletrolítica.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Anuário Mineral Brasileiro**. Ministério de Minas e Energia. Brasília. 2022.
- AL-KHARAFI, F. M.; BADAWY, W. A. Phosphoric acid passivated niobium and tantalum eis-comparative study. **Electrochimica Acta**, [S.L.], 40, n. 16, Novembro 1995. 2623-2626.
- ARSOVA, I. et al. Electrochemical formation of anodic oxide films on Nb surfaces. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [S.L.], 11, 3 jan. 2006.
- BIAGGIO, S. R. et al. Electrochemical characterization of thin passive films on Nb electrodes in H₃PO₄ solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S.L.], 8, n. 6, Novembro 1997. 615-620.
- CASA AMERICANA. **Agitador magnético com aquecimento**, 2023. Disponível em: <<http://casaamericana.com.br/produto/agitador-magnetico-com-aquecimento-hotlab-ii/>>. Acesso em: 11 janeiro 2023.
- CAVIGLIASSO, G. E.; ESPLANDIU, M. J.; MACAGNO, V. A. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S.L.], 28, n. 11, 1998. 1213-1219.
- CHERKI, C. Film-formation oxygen yield in the anodic oxidation of niobium. **Electrochimica Acta**, [S.L.], 16, n. 10, Outubro 1971. 1727-1737.
- CHOI, J. et al. Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H₃PO₄. **Electrochimica Acta**, [S.L.], 51, n. 25, Julho 2006. 5502-5507.
- CUI, X. et al. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. **Dental Materials**, [S.L.], 25, n. 1, Janeiro 2009. 80-86.
- D'ALKAINE, C. V.; SOUZA, L. M. M.; NART, F. C. The anodic behaviour of niobium—III. Kinetics of anodic film growth by potentiodynamic and galvanostatic techniques—general models, equations and their applications. **Corrosion Science**, [S.L.], 34, n. 1, Janeiro 1993. 129-149.
- DUB, S. N.; STARIKOV, V. V. Elasticity module and hardness of niobium and tantalum anode oxide films. **Functional Materials**, Kharkiv, 14, n. 3, 2007. 347-350.
- FREITAS, M. B. J. G.; EIRAS, C.; BULHÕES, L. O. S. Breakdown of the niobium oxide film under galvanostatic polarisation and in acid solutions. **Corrosion Science**, [S.L.], 46, n. 5, maio 2004. 1051-1060.
- GOMES, M. A. B. et al. Anodization of niobium in sulphuric acid media. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S.L.], 21, n. 11, Novembro 1991. 1023-1026.

HABAZAKI, H. et al. Growth of anodic oxide films on oxygen-containing niobium. **Electrochimica Acta**, [S.L.], 50, n. 27, Setembro 2005. 5334-5339.

JARDIM, W. J. **Construção e avaliação de eletrodos de Nióbio/Óxido de Nióbio para determinações potenciométricas**. Universidade de São Paulo. Lorena, p. 101. 2008.

KOMATSU, I. et al. Color change mechanism of niobium oxide thin film with incidental light angle and applied voltage. **Thin Solid Films**, [S.L.], 603, Março 2016. 108-186.

KUROMOTO, N. K.; SIMÃO, R. A.; SOARES, G. A. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. **Materials Characterization**, [S.L.], 58, n. 2, Fevereiro 2007. 114-121.

LAI, F. et al. Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb₂O₅ films. **Applied Surface Science**, [S.L.], 253, n. 4, dez. 2006. 1801-1805.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 1^a. ed. São Paulo: Blucher, 1999.

MARCOLIN, P. et al. Obtaining Niobium Oxides in Acetic Acid with Addition of HF. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [S.L.], 15, n. 1, Novembro 2018. 35-42.

MUJAWAR, S. H. et al. Electrochromic properties of spray-deposited niobium oxide thin films. **Solid State Ionics**, [S.L.], 177, n. 37-38, Dezembro 2006. 3333-3338.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties. **Progress in Materials Science**, [S.L.], 80, Julho 2016. 1-37.

NIGAM, R. K.; SINGH, K. C.; MAKEN, S. Anodic oxidation of niobium in aqueous solution of weak organic acids. **Thin Solid Films**, [S.L.], 155, n. 1, Dezembro 1987. 115-124.

NIGAM, R. K.; SINGH, K. C.; MAKEN, S. Kinetics of growth of anodic oxide film on niobium in aqueous electrolyte. **Thin Solid Films**, [S.L.], 158, n. 2, Abril 1988. 245-254.

ONO, S.; KURAMOCHI, K.; ASOH, H. Effects of electrolyte pH and temperature on dielectric properties of anodic oxide films formed on niobium. **Corrosion Science**, [S.L.], 51, n. 7, Julho 2009. 1513-1518.

PITTMAN, R. M.; BELL, A. T. Raman studies of the structure of niobium oxide/titanium oxide (Nb₂O₅.TiO₂). **The Journal of Physical Chemistry**, [S.L.], 97, nov. 1993.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. 2^a. ed. Houston: NACE, 1974.

QUINTERO, D. et al. Influence of the electrical parameters of the anodizing PEO process on wear and corrosion resistance of niobium. **Surface and Coatings Technology**, [S.L.], 380, Dezembro 2019.

ROBIN, A. Corrosion Behaviour of Niobium in Sodium Hydroxide Solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S.L.], 34, Junho 2004. 623-629.

SANTOS, C. A. L. D. et al. **Niobium oxide thin layers characterized by Raman spectroscopy and SEM-FIB**. International Corrosion Congress & International Corrosion Meeting. São Paulo. 2021.

SKATKOV, L. et al. Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide. **Journal of Electrochemical Science and Engineering**, [S.L.], 2, n. 4, Novembro 2014. 75-83.

STOJADINOVIĆ, S. et al. Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid. **Applied Surface Science**, [S.L.], 355, Novembro 2015. 912-920.

SUL, Y.-T. et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. **Medical Engineering & Physics**, [S.L.], 23, n. 5, Junho 2001. 329-346.

TALLANT, D. R. et al. Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon. **MRS Proceedings**, [S.L.], 498, 1997.

TANTALUM-NIOBIUM INTERNATIONAL STUDY CENTER. **Applications for niobium**, 2021. Disponível em: <<https://www.tanb.org/about-niobium/applications-for-niobium>>. Acesso em: 09 Março 2023.

TAYLOR & FRANCIS GROUP LLC. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 95^a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.

TORRES, E. F. **Controle das Propriedades Texturais e Superficiais do Nb₂O₅**. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, p. 140. 1994.

TSURKO, E. et al. Conductivity of Phosphoric Acid, Sodium, Potassium, and Ammonium Phosphates in Dilute Aqueous Solutions from 278.15 K to 308.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, [S.L.], 28, n. 8, 1999. 973-999.

WEN, H. et al. Facile synthesis of Nb₂O₅ nanorod array films and their electrochemical properties. **Applied Surface Science**, [S.L.], 257, n. 23, Setembro 2011. 10084-10088.

WG RETIFICADORES. Retificadores. **Retificador Automático Microprocessado WG V**, 2021. Disponível em: <<https://wgretificadores.com.br/site/produto/retificador-automatico-microprocessado-wg-v-200-a-300-a/>>. Acesso em: 11 janeiro 2023.

WONG, Y. H. et al. Effects of anodisation parameters on thin film properties. **Materials Science and Technology**, [S.L.], 33, n. 6, Junho 2016. 699-711.

YANG, S.; AOKI, Y.; HABAZAKI, H. Effect of electrolyte temperature on the formation of self-organized anodic niobium oxide microcones in hot phosphate–glycerol electrolyte. **Applied Surface Science**, [S.L.], 257, n. 19, Julho 2011. 8190-8195.

YING, L. et al. Investigation of profile characteristics and interface of anodized niobium superconducting films. **Physica C**, [S.L.], 499, Abril 2014. 50-53.

YOO, J. E. et al. Micro-length anodic porous niobium oxide for lithium-ion thin film battery applications. **Thin Solid Films**, [S.L.], 531, Março 2013. 583-587.