

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Eletrorrecação de níquel: efeito de variáveis operacionais e características do eletrólito na eficiência energética do processo e na qualidade do produto utilizando catodos de aço inoxidável ou titânio

Autora: Nathália de Castro Pissolati

Orientador: Prof. Daniel Majuste

Março/2017

Nathália de Castro Pissolati

Eletrorrecuração de níquel: efeito de variáveis operacionais e características do eletrólito na eficiência energética do processo e na qualidade do produto utilizando catodos de aço inoxidável ou titânio

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral.

Orientador: Prof. Daniel Majuste.

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Robson e Ângela, pelos inúmeros esforços e abdições para que eu tivesse acesso a uma educaão de qualidade desde o princpio e pudesse me tornar quem hoje eu sou. Minha eterna gratidão pelo amor tão grandioso e gratuito que têm por mim e pela confianã e apoio em todas as minhas decises. Amo muito vocês!

Agradeço ao meu noivo e companheiro, Alexandre, por ser um dos maiores motivos do meu sorriso diariamente. Obrigada pela paciência nos dias dificeis e por sonharmos sempre mais alto juntos. À minha irmã e ao meu cunhado, Patrícia e Paulo, pelas oportunidades, confianã e amizade, na vida pessoal e profissional. Aos meus avós, por serem os maiores exemplos de amor e alegria para a nossa família. Aos meus tios, primos e ao meu sobrinho por estarmos sempre unidos e por tanto carinho e cumplicidade que há entre nós. Obrigada por permanecerem comigo também nessa jornada.

Agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Daniel Majuste pela excepcional orientaão, pelo constante suporte e incentivo. Muito obrigada, Daniel, por contribuir intensamente na qualidade deste trabalho e em meu aprendizado e pela tranquilidade e confianã que transmite diante de cada desafio. Foi um prazer trabalhar com você!

Agradeço à estimada Prof^a. Virgínia S. T. Ciminelli, exemplo e inspiraão para seus alunos, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa e pelas contribuies neste trabalho. Gostaria de demonstrar aqui minha grande admiraão por você. Agradeço também à Prof^a. Ângela de Mello Ferreira por me direcionar na escolha do Mestrado e por sempre se fazer presente em minha formaão acadêmica. Obrigada pela sua amizade, Ângela!

Agradeço à Dr^a. Cláudia L. Caldeira, Prof^a. Maria Sylvia S. Dantas, Ilda S. Batista, Christina Salvador, Gladstone Faria e Índila Ribeiro por estarem sempre disponíveis a ajudar, pelo carinho e pelas boas conversas e cafés durante esses anos.

Agradeço a todos os colegas ainda presentes ou que, durante o meu mestrado, passaram pelo Laboratório de Processamento Aquoso de Minerais e Materiais, Laboratório de

Análises Químicas e Laboratório de Eletrometalurgia, pela boa convivência e por tudo que compartilhamos nesse período. De forma especial, agradeço ao Nelson Freire, pelo companheirismo, generosidade e pelas enriquecedoras discussões em cada nova etapa da pesquisa, ao Emerson Pinheiro, pela dedicação e ajuda nos primeiros ensaios e a Rafaela Alvarenga, pela amizade que hoje vai além da Escola.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Biomateriais, Andréia Grossi, Breno Barrioni, Cheisy Moreira, Layla Mosqueira e Talita Martins pela amizade que construímos e por me fazer sentir ser uma parte do LabBio. Agradeço, também, aos amigos queridos, Marco Aurélio, Vinícius Oliveira e Karina Morelli, por estarmos sempre e há tempo juntos e pelo grande apoio nesses dois anos, e aos demais amigos que sempre se fazem presentes de certa forma. É um privilégio ter todos vocês comigo!

Agradeço ao Prof. Giovani Azevedo (COLTEC) pelo apoio na preparação dos eletrodos; ao Prof. Dagoberto B. Santos (DEMET) por disponibilizar o laboratório para a preparação de amostras; à Prof^a. Andreia B. Henriques (DEMET) e aos técnicos Amanda Guimarães e Samuel Barbosa pela realização das análises de difração de raios-X; à Prof^a. Geralda Cristina Godoy (DEMET) e ao técnico Dimas Pacheco pelos ensaios de microdureza; ao Prof. Herman S. Mansur e à Patrícia M. T. Azevedo (DEMET) pelas análises de rugosidade. Agradeço também ao Breno Moreira e Itamar Delbem (Centro de Microscopia da UFMG) pelas imagens de MEV e análises de EDS e ao José Alberto e Marcelo da Cruz pela preparação das amostras. E aos demais colegas, professores e funcionários da Escola de Engenharia e do PPGEM, por tudo que compartilhamos nas salas de aula e nos corredores, meu afetuoso agradecimento!

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao INCT-ACQUA (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade) pelo suporte financeiro e a Votorantim Metais - Níquel e Anglo American Platinum pelo suporte técnico e compartilhamento de informações relevantes para a realização deste trabalho.

E, finalmente, agradeço a Deus pelas inúmeras graças em minha vida e, sobretudo, por me permitir chegar até aqui com saúde e alegria!

SUMÁRIO

Lista de figuras	vi
Lista de tabelas	xii
Lista de notações	xiii
Resumo	xiv
Abstract	xv
1. Introdução.....	01
2. Objetivos.....	04
3. Revisão da literatura	06
3.1. Propriedades e aplicações do níquel	06
3.2. Processos de obtenção de níquel metálico.....	08
3.3. O processo de eletrorrecuperação	10
3.4. Eletrorrecuperação do níquel e os efeitos das condições operacionais	13
3.4.1. pH	14
3.4.2. Concentração de íons níquel	17
3.4.3. Densidade de corrente	17
3.4.4. Temperatura	18
3.4.5. Impurezas	18
3.4.6. Sulfato de sódio	20
3.4.7. Ácido bórico	21
3.4.8. Lauril sulfato de sódio	21
3.5. Aspectos fundamentais da eletrocristalização	22
3.5.1. O efeito do substrato na eletrorrecuperação	25
3.6. Propriedades do depósito metálico	26
3.6.1. Morfologia e microestrutura	26
3.6.2. Rugosidade	28
3.6.3. Textura	28
3.6.4. Dureza	29
4. Metodologia	30
4.1. Preparação da solução eletrolítica	30
4.2. Confeção de eletrodos.....	30
4.3. Ensaios de eletrorrecuperação	32

4.4. Medições eletroquímicas	34
4.5. Caracterização dos depósitos de níquel	35
4.5.1. Morfologia	35
4.5.2. Rugosidade	35
4.5.3. Estrutura cristalina	36
4.5.4. Microdureza	36
5. Resultados e discussão	37
5.1. Eletrorrecuperação de níquel	37
5.1.1. Efeito do pH	37
5.1.2. Efeito da concentração de níquel	43
5.1.3. Efeito da densidade de corrente	47
5.1.4. Efeito da presença de íons sódio	52
5.1.5. Efeito da adição de ácido bórico	56
5.1.6. Efeito da adição de lauril sulfato de sódio	60
5.1.7. Efeito combinado da impureza e aditivos	65
5.1.8. Principais efeitos observados	70
5.2. Voltametria cíclica	73
5.2.1. Efeito do substrato	73
5.2.2. Efeito do pH na reação de formação de H ₂	76
5.2.3. Efeito da concentração de níquel	80
5.2.4. Efeito da presença de íons sódio	82
5.2.5. Efeito da adição de ácido bórico	84
5.2.6. Efeito da adição de lauril sulfato de sódio	86
5.3. Morfologia dos depósitos de níquel	88
5.3.1. Efeito do pH	88
5.3.2. Efeito da densidade de corrente	91
5.3.3. Efeito da presença de íons sódio	92
5.3.4. Efeito da adição de ácido bórico	93
5.3.5. Efeito da adição de lauril sulfato de sódio	95
5.3.6. Efeito combinado da impureza e aditivos	96
5.4. Rugosidade dos depósitos de níquel	99
5.4.1. Efeito do substrato	99
5.4.2. Efeito combinado da impureza e aditivos	101

5.5. Estrutura cristalina dos depósitos de níquel	106
5.6. Microdureza dos depósitos de níquel	117
5.7. Principais efeitos observados	120
6. Conclusões	123
7. Sugestões para trabalhos futuros	126
Referências bibliográficas	127

LISTA DE FIGURAS:

Figura 3.1: Principais utilizações do níquel.....	06
Figura 3.2: Produção média anual mundial de níquel primário por mineração	07
Figura 3.3: Preço médio anual da tonelada de níquel comercializado na <i>London Metals Exchange</i>	08
Figura 3.4: Diagrama Eh-pH para o sistema Ni-H ₂ O.....	15
Figura 3.5: Diagrama esquemático de dois eletrodos em uma célula de eletrorrecuperação de níquel em soluções de sulfato	16
Figura 3.6: Estrutura química do lauril sulfato de sódio	22
Figura 3.7: Modelo da dupla camada elétrica.....	23
Figura 3.8: Sítios ativos para a adsorção de ad-átomos.....	23
Figura 3.9: Representação esquemática de uma estrutura colunar com vista (a) transversal do depósito e (b-e) da superfície do depósito observada em diferentes tempos	27
Figura 3.10: Relação entre tamanho de grãos e estrutura do depósito e as condições de eletrodeposição	27
Figura 3.11: Planos cristalinos identificados nos depósitos de níquel	29
Figura 4.1: Esquema (a) e fotografia (b) da geometria dos catodos utilizados nos ensaios de eletrorrecuperação e medições eletroquímicas	31
Figura 4.2: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de eletrorrecuperação e multímetro para medição de voltagem da célula.....	33
Figura 5.1: Efeito do pH na eficiência de corrente e consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.	38

Figura 5.2: Variação da voltagem média da célula em função do tempo para diferentes valores de pH do eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	41
Figura 5.3: Efeito do pH no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos em catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2..	42
Figura 5.4: Efeito da concentração de níquel na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2...	44
Figura 5.5: Variação da voltagem média da célula em função do tempo para diferentes concentrações de níquel no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	46
Figura 5.6: Efeito da concentração de níquel no aspecto visual dos depósitos produzidos em catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	47
Figura 5.7: Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	50
Figura 5.8: Variação da voltagem média da célula em função do tempo para diferentes densidades de corrente utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316 L e (b) titânio grau 2.....	51
Figura 5.9: Efeito da densidade de corrente no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos utilizando catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	52
Figura 5.10: Efeito da presença de íons sódio no eletrólito na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.	54
Figura 5.11: Variação da voltagem média da célula em função do tempo de acordo com a ausência ou presença de íons sódio no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	55

Figura 5.12: Efeito da presença de íons sódio no eletrólito no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos em catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	56
Figura 5.13: Efeito da presença de ácido bórico no eletrólito na eficiência de corrente e no consumo específico de energia na eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2..	58
Figura 5.14: Variação da voltagem média da célula em função do tempo de acordo com a ausência ou presença de ácido bórico no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	59
Figura 5.15: Efeito da presença de ácido bórico no eletrólito no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos em catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	60
Figura 5.16: Efeito da concentração de SLS na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.	61
Figura 5.17: Variação da voltagem média da célula em função do tempo de acordo com a concentração de SLS no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316 L e (b) titânio grau 2.....	63
Figura 5.18: Efeito da concentração de SLS no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos utilizando catodo de (a) aço inoxidável 316 L e (b) titânio grau 2.....	65
Figura 5.19: Efeito combinado da impureza e aditivos na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	67
Figura 5.20: Variação da voltagem média da célula em função do tempo para diferentes combinações utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	68
Figura 5.21: Efeito da combinação de impureza e aditivos no aspecto visual de depósitos de níquel produzidos catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2..	69

Figura 5.22: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel em substrato de aço inoxidável 316L (linha preta) e titânio grau 2 (linha cinza)	74
Figura 5.23: Voltametria cíclica (parte catódica) utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L (linha preta) e titânio grau 2 (linha cinza) na ausência de íons Ni^{2+} no eletrólito.....	76
Figura 5.24: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel para diferentes valores de pH do eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	79
Figura 5.25: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel para diferentes concentrações de níquel no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	81
Figura 5.26: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel na presença e ausência de sódio no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	83
Figura 5.27: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel na presença e ausência de ácido bórico no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	85
Figura 5.28: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel para diferentes concentrações de SLS no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	87
Figura 5.29: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes valores de pH do eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2.....	89
Figura 5.30: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes valores de densidade de corrente utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2.....	92
Figura 5.31: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes concentrações de íons sódio no eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2	93

Figura 5.32: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes concentrações de ácido bórico no eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2	94
Figura 5.33: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes concentrações de SLS no eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2.....	95
Figura 5.34: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos com a combinação de impureza (Na^+) e aditivos ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$) no eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2.	97
Figura 5.35: Imagens obtidas por AFM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) de depósitos de níquel produzidos em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	100
Figura 5.36: Imagens obtidas por AFM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) de depósitos de níquel produzidos na presença de íons sódio no eletrólito e em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	102
Figura 5.37: Imagens obtidas por AFM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) de depósitos de níquel produzidos na presença de íons sódio e ácido bórico no eletrólito e em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	103
Figura 5.38: Imagens obtidas por AFM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) de depósitos de níquel produzidos na presença de íons sódio, ácido bórico e SLS no eletrólito e em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	104
Figura 5.39: Imagens obtidas por AFM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) de depósitos de níquel produzidos na presença de SLS no eletrólito e em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	105
Figura 5.40: Difractogramas de eletrodepósitos de níquel obtidos em eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2.....	106
Figura 5.41: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de supostos cristais de NiS formados na superfície de níquel metálico eletrodepositado.....	107

Figura 5.42: Difratomogramas ampliados de eletrodepósitos de níquel obtidos em diferentes valores de pH em eletrodo de titânio grau 2.....	108
Figura 5.43: Difratomogramas de eletrodepósitos de níquel obtidos em diferentes valores de pH do eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	111
Figura 5.44: Difratomogramas de eletrodepósitos de níquel obtidos em diferentes valores de densidade de corrente em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	112
Figura 5.45: Difratomogramas de eletrodepósitos de níquel obtidos em diferentes concentrações de íons sódio no eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	113
Figura 5.46: Difratomogramas de eletrodepósitos de níquel obtidos em diferentes concentrações de ácido bórico no eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	114
Figura 5.47: Difratomogramas de eletrodepósitos de níquel obtidos em diferentes concentrações de lauril sulfato de sódio no eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.....	115
Figura 5.48: Difratomogramas de eletrodepósitos de níquel obtidos na presença combinada de aditivos e impureza no eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2	116
Figura 5.49: Microdureza média de eletrodepósitos de níquel obtidos em diferentes composições do eletrólito em substrato de aço inoxidável 316L (barras cinzas) e titânio (barras brancas).....	117

LISTA DE TABELAS:

Tabela III.1: Média de consumo específico de energia na eletrorrecuperação de metais e o custo da energia consumida em relação ao preço de venda	11
Tabela IV.1: Composição química do aço inoxidável 316L	31
Tabela IV.2: Composição química do titânio grau 2.....	31
Tabela V.1: Principais efeitos das variáveis operacionais e características do eletrólito nos parâmetros operacionais da eletrorrecuperação de níquel e no aspecto visual do depósito metálico	72
Tabela V.2: Rugosidade (R_a e R_z) de eletrodepósitos de níquel obtidos em diferentes composições do eletrólito em substrato de aço inoxidável 316L e titânio grau 2	101
Tabela V.3: Principais efeitos das variáveis operacionais e características do eletrólito nas propriedades do depósito metálico	122

LISTA DE NOTAÇÕES:

316L SS – Aço inoxidável 316L (*Stainless steel*)

CEE – Consumo específico de energia

D – Coeficiente de difusão

δ – Espessura da camada de difusão

E – Potencial de redução

EC – Eficiência de corrente

F – Constante de Faraday

i – Corrente elétrica

i_0 – Densidade de corrente de troca

i_L – Corrente limite

K – Constante de Boltzmann

κ – Condutividade elétrica

m – Massa

M – Massa molar

μ – Viscosidade

n – Número de mols

η – Sobrepotencial

R – Constante universal dos gases

R_a – Rugosidade média

SLS – Lauril sulfato de sódio (*Sodium lauryl sulphate*)

V – Voltagem

Resumo

Neste trabalho foram descritos os efeitos individuais e combinados das principais variáveis operacionais (*i.e.* densidade de corrente, pH e concentração de níquel no eletrólito) e características do eletrólito (*i.e.* presença de íons sódio, ácido bórico e lauril sulfato de sódio) na eficiência de corrente, voltagem e consumo de energia na eletrorrecuperação do níquel e em importantes características do depósito metálico (*i.e.* morfologia, rugosidade, estrutura cristalina e microdureza). A abordagem utilizada envolveu a realização de ensaios de eletrorrecuperação, medições eletroquímicas e caracterização de produto por meio de microscopia eletrônica e de força atômica, difração de raios-X e testes de microindentação. No que se refere aos efeitos avaliados no processo, observou-se que somente o pH do eletrólito, densidade de corrente e presença de íons sódio no eletrólito apresentaram um efeito relevante no consumo específico de energia. Enquanto o aumento do pH e a adição de íons sódio causaram uma diminuição desse parâmetro, o aumento da densidade de corrente levou a um maior consumo energético. Em condições tipicamente encontradas em operações industriais (*i.e.* pH 3, 85g.L⁻¹ de Ni²⁺, 50g.L⁻¹ de Na⁺, 8g.L⁻¹ de H₃BO₃, 60°C e 300A.m⁻²), não foi identificada uma diferença relevante entre o consumo específico de energia determinado para os dois substratos utilizados (*i.e.* aço inoxidável 316L ou titânio grau 2), entretanto, os valores médios obtidos quando o eletrodo de titânio foi adotado são ligeiramente menores, o que pode representar uma importante vantagem competitiva da utilização desse material nas indústrias. No que se refere aos efeitos avaliados no produto, a adição de lauril sulfato de sódio ao eletrólito não apresentou efeito significativo no consumo de energia, no entanto, depósitos de níquel com superfícies aparentemente mais suaves, com raros pites de hidrogênio e bordas mais regulares foram produzidos após 6 h na presença de 10mg.L⁻¹ desse orgânico, independentemente do tipo de substrato utilizado. A presença de íons sódio no eletrólito, por sua vez, causou um aumento da rugosidade do depósito produzido em ambos os substratos possivelmente devido ao aumento do tamanho de grão. Esse efeito resultou ainda na diminuição da microdureza do depósito, efeito contrário ao observado quando o ácido bórico foi adicionado ao eletrólito. Os resultados obtidos no presente trabalho podem ser úteis na avaliação de condições experimentais, otimizadas, que resultem na produção de depósitos de níquel com maior valor comercial, facilmente estripados e cortados, devido, sobretudo, às características superficiais e propriedades mecânicas adequadas.

Abstract

The present work describes the individual and combined effects of key operating variables (*i.e.* current density, pH and nickel concentration in the electrolyte) and electrolyte's characteristics (*i.e.* presence of sodium ions, boric acid and sodium lauryl sulphate - SLS) on the current efficiency, cell voltage and energy consumption of the electrowinning of nickel and on important features of the metal deposit (*i.e.* morphology, roughness, crystal orientation and microhardness). Two types of substrates (cathodes) were used: 316L SS or Ti. The original approach involved electrowinning experiments, electrochemical measurements and product characterization by means of scanning electron and atomic force microscopies, X-ray diffraction and microindentation tests. With regard to the effects evaluated on the electrowinning process, only changes of pH and current density and presence of sodium ions in the electrolyte caused relevant effects on the specific energy consumption, regardless of substrate type. While increasing pH and sodium ions addition caused a decrease of this parameter, increasing current density lead to higher energy consumptions. Under conditions typically found in industrial practices (*i.e.* pH 3, 85g.L⁻¹ of Ni²⁺ ions, 50g.L⁻¹ of Na⁺ ions, 8g.L⁻¹ of H₃BO₃, 60°C and 300A.m⁻²), no significant effect of the substrate type was identified on the energy consumption. However, the average values obtained when the Ti cathode was used are slightly smaller, which may represent a competitive advantage for this material. With regard to the effects evaluated on the metal product, by adding 10mg.L⁻¹ of SLS to the electrolyte, no relevant effect on energy consumption was identified, but smoother Ni deposits with rare hydrogen pits on the surface and regular edges were produced after 6 h, regardless of substrate type. On the other hand, the presence of sodium ions in the electrolyte increased the average roughness of the deposits produced on both substrates, likely due to the increase of the grain size of the material. This effect also resulted in a decrease of the microhardness of the deposit. An opposite effect, increase of microhardness, was observed when boric acid was added to the electrolyte. The findings of this work can be useful to establish optimized experimental conditions that guide the industries to the production of nickel deposits with higher commercial value, which are easily stripped from the cathodes and cut, mainly due to proper surface characteristics and mechanical properties.

1. Introdução

A energia elétrica consumida na etapa de eletrorecuperação geralmente representa uma fração importante do custo total de energia para a produção de metais de base, como o níquel. Utilizando malhas de titânio revestidas com óxido de rutênio e ligas de chumbo como anodos, a eletrorecuperação de níquel consome cerca de 2900 e 3700 kWh.t⁻¹, respectivamente, sendo a produção mundial deste metal por eletrorecuperação de aproximadamente 200.000 toneladas por ano (Crundwell *et al.* 2011). Dessa forma, devido ao atual cenário econômico e às incertezas sobre os custos futuros e a disponibilidade de energia elétrica, oportunidades de reduzir o consumo de energia em tal processo podem resultar em benefícios significativos nas operações industriais existentes e em projetos futuros.

A capacidade de produzir catodos de níquel com características físico-químicas desejadas também é muito importante, não somente para maximizar a produção de depósitos de alta qualidade com maior valor de mercado, mas também para minimizar as perdas de energia devido à ocorrência de curtos elétricos. O preço do níquel é determinado de acordo com sua pureza (99,80% de pureza) (LME, 2017), mas também de acordo com a qualidade da superfície do depósito. Uma morfologia rugosa, contendo nódulos e pites de hidrogênio, pode favorecer a contaminação do depósito metálico pelo eletrólito. É bem estabelecido que a qualidade superficial do depósito é afetada por diversas variáveis, como a densidade de corrente aplicada (Kittelty e Nicol, 2000), temperatura (Holm e O'Keefe, 2000a), pH e concentração de níquel no eletrólito (Holm e O'Keefe, 2000a; Kittelty e Nicol, 2001) e presença de íons metálicos (Gogia e Das, 1988, 1991; Holm e O'Keefe, 2000b, Mohanty *et al.*, 2002a, 2002b, 2004, 2005, 2007; Kittelty e Nicol, 2003; Samal *et al.*, 2013; Tripathy *et al.*, 2001a) e impurezas orgânicas (Kuzeci *et al.*, 1994, Tripathy *et al.*, 2001b, Kittelty e Nicol, 2003, Mohanty *et al.*, 2009, Freire *et al.* 2017) na solução eletrolítica.

A maioria dos trabalhos citados acima descreveu o efeito dessas variáveis de forma independente, sobretudo na (i) eficiência de corrente do processo, comumente utilizando catodos de aço inoxidável, e na (ii) morfologia e estrutura cristalina dos depósitos de níquel. O que ainda não está bem estabelecido é o efeito combinado de variáveis operacionais e características do eletrólito nos parâmetros de processo (*i.e.* eficiência de

corrente, voltagem da célula e consumo específico de energia) e também na qualidade da superfície do produto, utilizando não somente o aço inoxidável como o substrato (catodo) para eletrorrecuperação, mas também o titânio. Industrialmente, o aço inoxidável 316L é adotado como catodo nas células de eletrorrecuperação de níquel, mas algumas plantas já iniciaram a substituição gradual desses catodos por titânio para testes iniciais na produção de depósitos ou placas de partida, devido, sobretudo, à maior vida útil destes eletrodos.

É importante mencionar que para se produzir catodos de níquel com as características desejadas é crucial uma avaliação detalhada da rugosidade e da dureza do depósito, propriedades estas que podem definir o valor comercial do produto, bem como afetar a produtividade nas etapas de estripamento e corte dos depósitos. Como os depósitos são tensionados durante a etapa de estripamento para a sua remoção da superfície dos catodos e para a produção de alças para placas de partida, e durante o corte para produção de placas menores ou moedas (*nickel coins*), medidas de microdureza são de grande relevância. Kittelty e Nicol (2001) investigaram a microdureza de depósitos de níquel produzidos em eletrólito sulfúrico em catodo de titânio por 24 h. Verificou-se que a microdureza do produto aumenta com os aumentos de temperatura e concentração de níquel no eletrólito e diminui com o aumento do pH e das concentrações de íon sódio e ácido bórico no eletrólito. Espera-se que uma diminuição da dureza dos depósitos de níquel cause um aumento da sua ductilidade, melhorando a sua flexibilidade e, conseqüentemente, aumentando a eficiência da etapa de remoção e preparação de alças de partida, bem como otimizando o desempenho das máquinas de corte.

Dessa forma, os efeitos individuais e combinados das principais variáveis operacionais (*i.e.* densidade de corrente, pH e concentração de níquel no eletrólito) e as características do eletrólito (*i.e.* presença de íons sódio, ácido bórico e também lauril sulfato de sódio) na eficiência de corrente, voltagem da célula e consumo específico de energia do processo de eletrorrecuperação de níquel e nas características relevantes dos depósitos (*i.e.* morfologia, rugosidade, estrutura cristalina e microdureza) foram sistematicamente avaliados no presente trabalho. O efeito da utilização de diferentes tipos de catodos, ou seja, aço inoxidável 316L ou titânio grau 2, nos parâmetros de processo e na qualidade do produto também foi avaliado. Os resultados obtidos neste estudo permitiram uma melhor compreensão do processo de eletrodeposição de níquel, o que pode ser útil, principalmente,

para a produção de um material com maior valor comercial. Como principais contribuições científicas, é importante destacar os diferentes efeitos observados em processo e produto, os quais foram discutidos combinando-se técnicas eletroquímicas com análises de superfície e propriedade mecânica. Além disso, os possíveis benefícios da utilização de catodos de titânio, em substituição aos eletrodos convencionalmente utilizados, de aço inoxidável.

2. Objetivos

O objetivo geral da presente dissertação de mestrado foi identificar as variáveis operacionais e as características do eletrólito que mais afetam a eficiência energética do processo de eletrorrecuperação de níquel e a qualidade do produto final.

Devido ao alto consumo de energia na eletrorrecuperação de níquel, o primeiro objetivo específico dessa investigação foi avaliar o efeito das principais variáveis (*i.e.* densidade de corrente, pH e concentração de níquel), em parâmetros típicos do processo, tais como a eficiência de corrente, voltagem da célula e consumo específico de energia, ou seja, quantidade de energia consumida por tonelada de metal produzido. O efeito da natureza do substrato em tais parâmetros também foi considerado nessa investigação por meio da utilização de dois tipos de catodos: aço inoxidável 316L e titânio grau 2.

Como segundo objetivo específico da presente investigação, o efeito do íon sódio (Na^+) e dos aditivos lauril sulfato de sódio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) e ácido bórico (H_3BO_3) nos parâmetros típicos do processo foi avaliado. O íon Na^+ é uma impureza comum nos eletrólitos industriais, podendo estar presente em altas concentrações, uma vez que o hidróxido de sódio (NaOH) é típica e previamente adicionado na etapa de extração por solventes, anterior à etapa de eletrorrecuperação, para o ajuste do pH, visando à remoção de cobalto, uma impureza característica da solução e de efeitos negativos no processo de eletrorrecuperação de níquel e na qualidade do depósito metálico. O íon Na^+ também é utilizado como eletrólito suporte para ajuste da condutividade elétrica do eletrólito, sendo, portanto, adicionado em alguns casos. O lauril sulfato de sódio, por sua vez, pode ser utilizado como composto orgânico que auxilia na melhoria da qualidade superficial do produto metálico, também sendo utilizado na prática em algumas unidades industriais. Já o ácido bórico é comumente utilizado como tampão para o controle do pH do eletrólito visando, sobretudo, minimizar a formação de hidróxido de níquel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sobre o depósito durante a eletrorrecuperação e a conseqüente delaminação deste.

O terceiro objetivo específico da presente investigação foi avaliar o efeito das principais variáveis operacionais e características do eletrólito na qualidade do produto final, por meio de análises de morfologia, estrutura cristalina, microdureza e rugosidade. Dessa

forma, além da avaliação das características superficiais do depósito de níquel, fatores essenciais na valorização do produto a ser comercializado, a microdureza dos depósitos (*i.e.* uma propriedade mecânica) foi avaliada, o que é extremamente relevante para as indústrias, tendo em vista o corte dos depósitos para a produção de placas menores e moedas e para a confecção de alças de contato para placas de partida.

Em conjunto, os objetivos específicos definidos para a presente dissertação de mestrado são relevantes para se estabelecer condições energéticas que favoreçam a qualidade do produto final (*i.e.* depósitos de níquel ou placas de partida de níquel), utilizando catodos permanentes de aço inoxidável 316L ou catodos de titânio grau 2.

3. Revisão da literatura

3.1. Propriedades e aplicações do níquel

O níquel (Ni) é um metal com alto ponto de fusão (1453°C), elevada resistência à corrosão, excelente resistência e tenacidade em temperaturas elevadas e é susceptível de ser magnetizado. Devido a essas qualidades, o níquel é amplamente utilizado em mais de 300 mil produtos industriais, domésticos, militares, marinhos, de transporte, arquitetônicos, entre outros (INSG, 2017). A siderurgia é o maior mercado consumidor de níquel, uma vez que a sua utilização como elemento de liga nos aços inoxidáveis, mesmo em pequenas quantidades, aumenta significativamente a durabilidade e a resistência à corrosão destes materiais. Aproximadamente 65% de níquel é usado para a fabricação de aços inoxidáveis, 24% para a produção de ligas não-ferrosas, aproximadamente 8% é usado em galvanoplastia e 3% em outras utilizações, incluindo moedas e uma variedade de produtos químicos de níquel (LME, 2017).

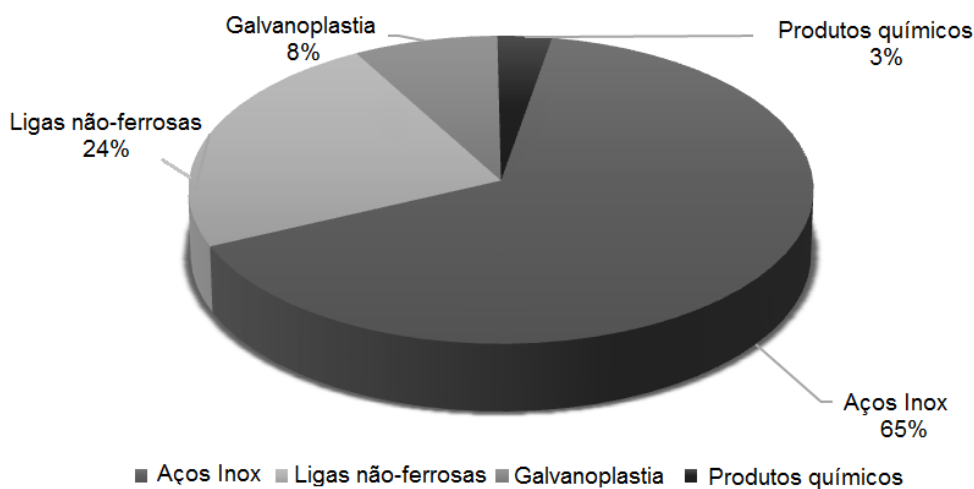


Figura 3.1. Principais utilizações do níquel (LME, 2017).

Para atender ao desenvolvimento econômico e tecnológico e ao grande número de aplicações, o uso de níquel aumentou ao longo do tempo, o que fez com que a produção mundial dessa *commodity* apresentasse uma tendência de crescimento, como pode ser observado na Figura 3.2. A produção mundial aumentou de aproximadamente 1,5 milhões de toneladas em 2005 para aproximadamente 2,5 milhões de toneladas em 2015. No

entanto, a tendência ascendente teve altos e baixos. A queda observada em 2008 deveu-se à crise mundial, que afetou o mercado de *commodities* minerais como um todo. Em 2017, a Ásia é o maior mercado consumidor para o níquel e representa aproximadamente 71% da demanda mundial total. Somente a China responde por cerca de 52% da demanda mundial de níquel em comparação com 18% em 2007 (INSG, 2017).

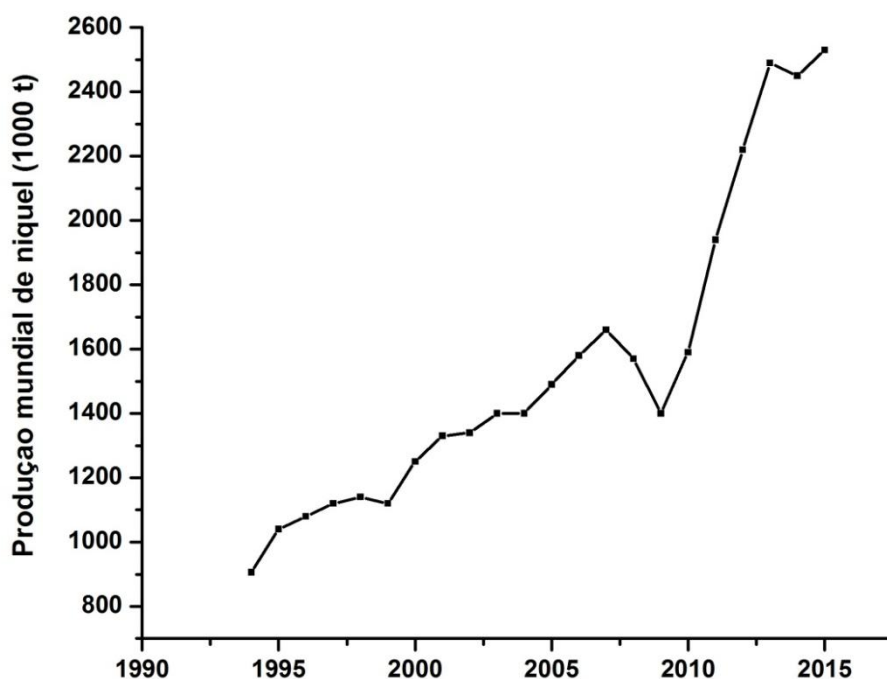


Figura 3.2: Produção média anual mundial de níquel primário por mineração (USGS, 2017).

A produção mundial de níquel em 2015 foi de aproximadamente 2,5 milhões de toneladas. O Brasil foi o oitavo maior produtor de níquel em 2015, com um total de aproximadamente 110 mil toneladas produzidas. Tratando-se das reservas de níquel no mundo, a posição do Brasil tem um maior destaque, com a segunda maior reserva em um total estimado de aproximadamente 10 milhões de toneladas, o que corresponde a 12,6% da reserva mundial (USGS, 2017).

A crescente demanda de níquel fez com que seu preço aumentasse significativamente. Essa tendência pode ser observada na Figura 3.3. O aumento registrado a partir de 2002 se deve ao consumo de níquel por parte da China, em razão dos projetos de infraestrutura em vigor no período. A partir de 2008, devido à crise econômica mundial, houve queda na produção

e aumento dos preços (INSG, 2017). A partir de 2015, o preço do níquel começou a contrair novamente, com cortes de produção relacionados ao mau desempenho da economia global. Apesar dos preços reduzidos e um excesso de oferta do metal, as empresas de mineração continuam a investir em projetos em antecipação a uma recuperação na economia mundial.



Figura 3.3: Preço médio anual da tonelada de níquel comercializado na *London Metals Exchange* (LME, 2017).

3.2. Processos de obtenção de níquel metálico

O níquel é extraído economicamente de dois tipos de minérios: lateríticos e sulfetados. Os minérios sulfetados possuem em sua composição, além do níquel, sulfetos de cobre, cobalto e ferro, assim como alguns metais preciosos como ouro, prata, platina, paládio e ródio (Crundwell *et al.*, 2011). Originados em camadas subterrâneas abaixo da região saprolítica, os minérios sulfetados são tipicamente derivados de processos vulcânicos ou hidrotermais. A fonte de enxofre nestes corpos de minério é o próprio magma ou rocha pré-existente onde havia sulfeto presente. O mineral de níquel mais comum em minérios sulfetados é a pentlandita ((Ni,Fe)₉S₈). Outros minerais associados são a pirrotita (Fe₈S₉), pirita (FeS₂) e a calcopirita (CuFeS₂). Cobalto e metais do grupo da platina também estão

presentes, tanto dissolvidos na pentlandita quanto em minerais distintos (Mudd, 2010; Crundwell *et al.*, 2011). Os depósitos de minério sulfetado correspondem atualmente a cerca de 30% das reservas de níquel, sendo encontrados principalmente na Austrália, seguidos por Canadá, China, África do Sul e Zimbábue. Os minérios sulfetados contêm tipicamente um teor de 1,5-3% de Ni e 0,05-0,1% de Co (Andrade *et al.*, 2000).

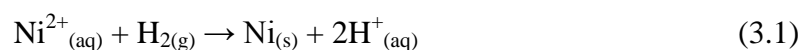
Os minérios lateríticos, por sua vez, são formados próximos à superfície pelo intenso intemperismo das rochas ultramáficas. Seus depósitos ocorrem abundantemente em climas tropicais e estão situados principalmente no Brasil, Cuba, Austrália, Indonésia, Nova Caledônia e Filipinas. As lateritas possuem teores médios de níquel em torno de 1,95% e teores de óxido de ferro acima de 24%, além da presença de cobalto e magnésio (Andrade *et al.*, 2000). O intemperismo leva a tipos distintos de depósitos minerais chamados de limoníticos ou saprolíticos, sendo que cada uma destas camadas possui níveis diferentes de impurezas de magnésio, ferro e sílica. A camada de limonita consiste em uma mistura de minerais que contém elevado teor de ferro e baixo teor de magnésio. Um grupo de minerais presentes nas limonitas são os oxi-hidróxidos de ferro hidratados, como a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$), onde o níquel substitui o ferro na rede cristalina. A camada de saprolito, que se encontra abaixo da camada de limonita, caracteriza-se pelo baixo teor de ferro e alto teor de MgO. Os minerais encontrados nesta camada são hidrossilicatos de magnésio (Mudd, 2010; Crundwell *et al.*, 2011).

Apesar de aproximadamente 70% das reservas mundiais serem encontradas na forma laterítica, cerca de 60% da produção mundial é obtida a partir dos minérios sulfetados (Crundwell *et al.*, 2011). O minério sulfetado apresenta uma vantagem importante em termos de custo energético, pois este representa 15% do custo total da produção, enquanto no laterítico esta participação atinge 45% (Andrade *et al.*, 2000). Aproximadamente 2 milhões de toneladas de níquel são utilizados a cada ano (INSG, 2017). Vários especialistas têm apontado a necessidade de desenvolver as possibilidades de exploração das reservas de minério laterítico, visando o atendimento à demanda futura e a redução dos custos de produção do metal (Mudd, 2010; Crundwell *et al.*, 2011). Minérios sulfetados e os diferentes minérios lateríticos apresentam formas distintas de tratamento. Em geral, as rotas que utilizam minério saprolítico têm a liga ferro-níquel como produto final, enquanto níquel metálico é obtido dos minérios limoníticos e sulfetados (Crundwell *et al.*, 2011).

Os produtos de níquel obtidos podem ser classificados em duas classes (Andrade *et al.*, 2000):

- Classe I: Derivados de pureza elevada, com no mínimo 99% de níquel contido (níquel eletrolítico 99,8% e “*carbonyl pellets*” 99,7%), os quais possuem extensa utilização em qualquer aplicação metalúrgica;
- Classe II: Derivados com conteúdo entre 20% e 96% de níquel (ferro-níquel, mate, óxidos e sinter de níquel), com grande utilização na fabricação de aço inoxidável e ligas de aço.

O níquel de alta pureza pode ser obtido por dois principais processos. O primeiro é a redução por hidrogênio em meio aquoso, em que o gás hidrogênio é injetado na solução obtida após o beneficiamento do minério, atuando como espécie redutora e produzindo níquel na forma de pó, conforme equação 3.1. Esse pó é posteriormente briquetado formando o produto final.



O segundo processo é a eletrorrecuperação em meio aquoso, em que o níquel é obtido em células eletroquímicas sendo reduzido da solução mediante a aplicação de corrente elétrica, como será melhor discutido adiante. Devido à grande importância e utilização do processo de eletrorrecuperação na obtenção de níquel de elevada pureza e seu alto custo em razão do consumo elevado de energia, a produção de níquel por esse processo será o foco deste trabalho.

3.3. O processo de eletrorrecuperação

A eletrorrecuperação de um metal é baseada na eletrólise de uma solução aquosa ou de um sal fundido. O metal (M) é produzido na eletrorrecuperação por meio da redução do seu cátion no catodo, conforme equação 3.2, e pode ser obtido com elevada pureza. Este processo não é espontâneo e ocorre por meio da aplicação de energia elétrica por um

circuito externo (Popov *et al.*, 2002). A eletrorecuperação constitui o mais importante processo na recuperação dos principais metais, com elevado grau de pureza, produzidos por processos hidrometalúrgicos, como cobre, níquel, ouro, cobre e zinco.



O consumo de energia para a produção do metal é significativo e constitui uma parcela importante do preço de venda do produto final, o que faz com que o controle do consumo de energia elétrica neste processo seja fundamental. O custo relativo da energia elétrica aplicada na eletrorecuperação em relação ao preço de venda de alguns metais é apresentado na Tabela 3.1.

Tabela III.1: Custo da energia consumida em relação ao preço de venda (Nicol, 2007).

Metal	Energia como % do preço de venda
Al	36
Cu	12
Zn	23
Ni	6
Mg	32
Mn	28
Co	2

A corrente elétrica aplicada no sistema é utilizada para reduzir o metal de interesse, porém também pode ser utilizada em reações secundárias, como a redução de íons hidrogênio (H^{+}) no catodo, conforme equação 3.3. A ocorrência de reações secundárias é indesejável, pois reduz a eficiência do processo.



A eficiência de corrente (EC), equação 3.4, indica a fração da corrente total utilizada para a redução do metal de interesse, a qual deve ser próxima à unidade.

$$EC = \frac{I_m}{I_t} \quad (3.4)$$

onde I_t representa a corrente total aplicada na célula e I_m a corrente utilizada para depositar o metal de interesse. Na prática, a eficiência de corrente é calculada pela razão entre a massa do metal recuperado no catodo e a massa teórica a ser depositada, sob condições específicas, de acordo com a equação 3.5:

$$EC = \frac{mnF}{itM} \quad (3.5)$$

onde m representa a massa depositada, i a corrente aplicada, t o tempo de deposição, M a massa molar do metal depositado, n o número de elétrons envolvidos na reação global e F a constante de Faraday.

Além da eficiência de corrente, a energia total consumida e o consumo específico de energia também são parâmetros fundamentais a serem avaliados nos processos de eletrorrecuperação. A energia total consumida (W) durante esse processo é dada pela equação 3.6:

$$W = Vit \quad (3.6)$$

onde V representa a diferença de potencial aplicada na célula, i a corrente total aplicada e t o tempo de deposição.

Já o consumo específico de energia (CEE) é a razão entre a energia total consumida pela massa total depositada e pode ser calculado pela equação 3.7.

$$CEE = \frac{nFV}{M \cdot EC} \quad (3.7)$$

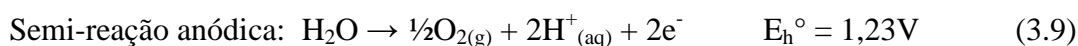
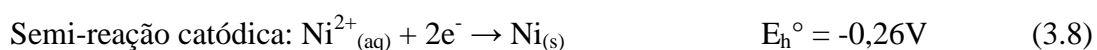
Portanto, observa-se que o consumo específico de energia é dependente da diferença de potencial aplicada na célula, bem como da eficiência de corrente do processo. Dessa forma, o controle da voltagem aplicada e a melhoria na eficiência de corrente são fundamentais para a diminuição dos custos de operação e, conseqüentemente, do seu impacto no preço de venda do metal. Cada vez mais, faz-se necessário desenvolver e otimizar os processos de eletrorrecuperação de metais, visando menor consumo de energia, recurso o qual

apresenta tendência de elevação de preços e de consumo limitado durante períodos de racionamento.

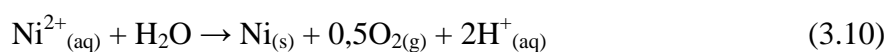
3.4. Eletrorecuperação do níquel e os efeitos das condições operacionais

O níquel metálico é obtido a partir de soluções purificadas oriundas da lixiviação e extração por solvente. A eletrorecuperação do níquel ocorre industrialmente tanto em soluções clorídricas quanto em soluções de sulfato. Sistemas aquosos mistos de cloreto e sulfato (*Watt's Bath*) são operados com densidade de corrente de 200-240A.m⁻² e geralmente utilizam anodos de titânio revestido com um metal nobre ativo e um diafragma para recolher o gás cloro produzido. Tais sistemas são utilizados principalmente em processos de niquelagem, tratamento superficial de um metal ou liga (catodo). Por outro lado, os sistemas aquosos de sulfato são normalmente operados com densidade de corrente de 180-220A.m⁻² e geralmente utilizam anodos com a composição típica de 99% de Pb, 0,6% de Sn e 0,05% Sr (Crundwell *et al.*, 2011). O níquel é comumente depositado em catodos de aço inoxidável ou de titânio. O eletrólito é composto por sulfato de níquel e sulfato de sódio. A célula é operada a temperatura de 60°C e pH próximo de 3 (Kittelty, 2002).

A eletrocristalização do níquel envolve a conversão de íons Ni²⁺ em Ni metálico no catodo (Equação 3.8), acompanhada pela oxidação da água a oxigênio no anodo (Equação 3.9).



Dessa forma, a reação global do processo de eletrorecuperação de níquel (Equação 3.10) apresenta um potencial padrão igual a 1,49V (em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio).



A voltagem de uma cuba industrial é de 3,8-4,0V, dependendo da densidade de corrente elétrica aplicada (Nicol, 2007; Crundwell *et al.*, 2011). A diferença entre o potencial teórico e o potencial prático é devida ao sobrepotencial de redução do níquel no catodo e o sobrepotencial de oxidação da água no anodo, além das resistências elétricas da solução e do circuito elétrico da célula.

O consumo de energia no processo, bem como as propriedades físico-químicas dos depósitos de níquel produzidos são dependentes de um número de variáveis, como o pH, composição da solução, temperatura, densidade de corrente, agitação e a natureza da superfície do catodo. Variações nessas condições podem alterar a eficiência de corrente do processo e, conseqüentemente, o consumo de energia, bem como a textura, microestrutura e morfologia do depósito e as suas propriedades mecânicas.

3.4.1. pH

O pH do eletrólito é de grande importância prática. Do ponto de vista termodinâmico, para baixos valores de pH a reação de redução dos íons H^+ formando $H_{2(g)}$ ocorre preferencialmente à redução dos íons Ni^{2+} , conforme pode ser observado no diagrama Eh-pH para o sistema Ni- H_2O (Figura A.4). Observa-se que para a concentração de níquel igual a $1mol.L^{-1}$ e temperatura de $60^{\circ}C$, o níquel é reduzido preferencialmente ao hidrogênio a partir de $pH = 3,5$.

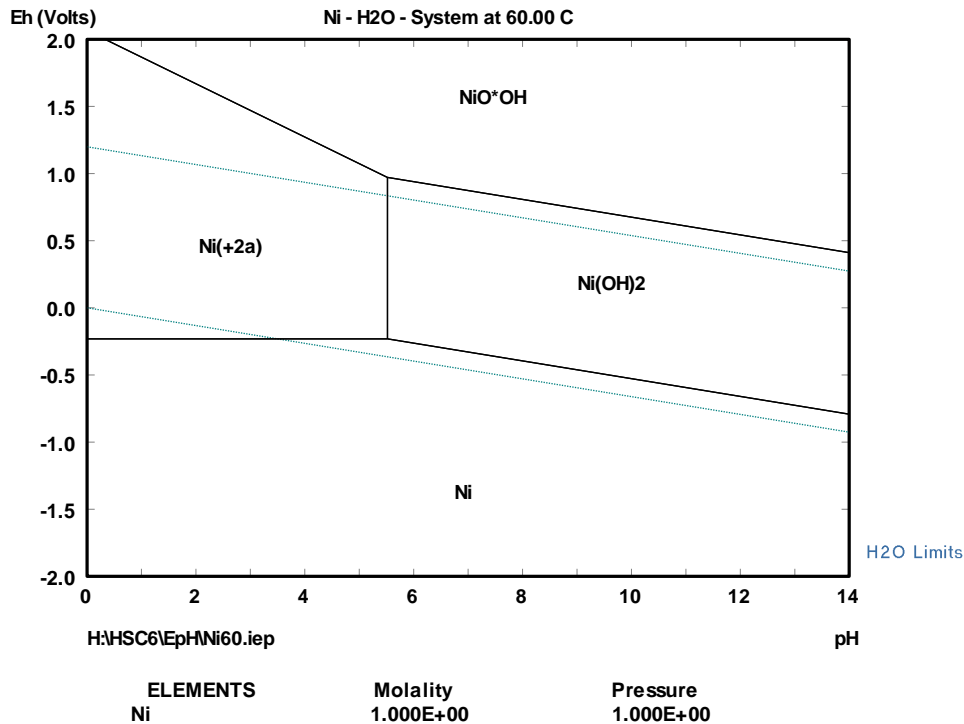


Figura 3.4: Diagrama Eh-pH para o sistema Ni-H₂O (HSC Chemistry 6.0).

A evolução de gás hidrogênio (Equação 3.3) é indesejável, pois consome elétrons (energia) que seriam utilizados na redução dos íons níquel. Além disso, as bolhas de hidrogênio formadas no catodo podem gerar pites e trincas nos depósitos (Kittelty, 2002; Crundwell *et al.*, 2011). Por outro lado, em pH acima de 5,3, ocorre a formação de hidróxido de níquel no catodo, o que também pode ser observado no diagrama (Figura 3.4). O Ni(OH)₂, além de diminuir a pureza do depósito, inibe a reação de transferência de carga no catodo e, portanto, a formação e crescimento de núcleos de níquel na superfície. Essa descontinuidade na formação dos cristais de níquel promove pontos de tensão e, conseqüentemente, a fratura do depósito obtido. A formação de Ni(OH)₂ pode ocorrer mesmo em pH inferiores a 5,3, já que o pH na interface solução-catodo é sempre maior do que o pH no seio da solução (Murase *et al.*, 1998; Holm e O'Keefe, 2000b; Kittelty, 2002). Este aumento do pH nas proximidades do catodo é, ainda, influenciado pela densidade de corrente aplicada e pelo próprio pH no seio da solução. Murase *et al.* (1998) verificaram que quanto maior for o pH do catolito e quanto maior for a densidade de corrente aplicada, maior será o aumento do pH na interface com o catodo. Em um eletrólito contendo 1,20mol.L⁻¹ de NiCl₂ e 0,43mol.L⁻¹ de NaCl, a 55-60°C e pH 1, verificou-se que o pH é igual a 1,50 a uma distância de 0,05mm do catodo em densidade de corrente de 177A.m²,

enquanto em 531A.m^{-2} , o pH é igual a 2,25. Ao elevar o pH do eletrólito para 3, verificou-se que a mesma distância do catodo, o pH interfacial é igual a 3,60 em densidade de corrente de 177A.m^{-2} , enquanto em 531A.m^{-2} o pH é 5,80.

Portanto, o aumento do pH da solução pode aumentar a eficiência de corrente do processo, devido à menor concentração de íons H^+ que poderiam ser reduzidos em detrimento aos íons Ni^{2+} . Por outro lado, a menor concentração de íons H^+ no eletrólito também leva à diminuição da condutividade elétrica da solução, com o conseqüente aumento da voltagem média da célula e do consumo de energia. Industrialmente, além de controlar o pH do eletrólito, é necessário separar a solução em contato com o catodo (catolito) da solução em contato com o anodo (anolito), já que íons H^+ são produzidos no anodo (Equação 3.9). Essa separação é feita com o uso de diafragmas, geralmente confeccionados com Nylon especial, visando reduzir a difusão e migração de íons H^+ formados no anodo para o catodo, o que ocorre devido ao fluxo oposto do catolito (Figura 3.5). Isto permite que o catolito tenha pH na faixa de 3–4, enquanto o anolito tenha concentrações de H^+ em torno de $45\text{-}50\text{g.L}^{-1}$ (Nicol, 2007; Crundwell *et al.*, 2011).

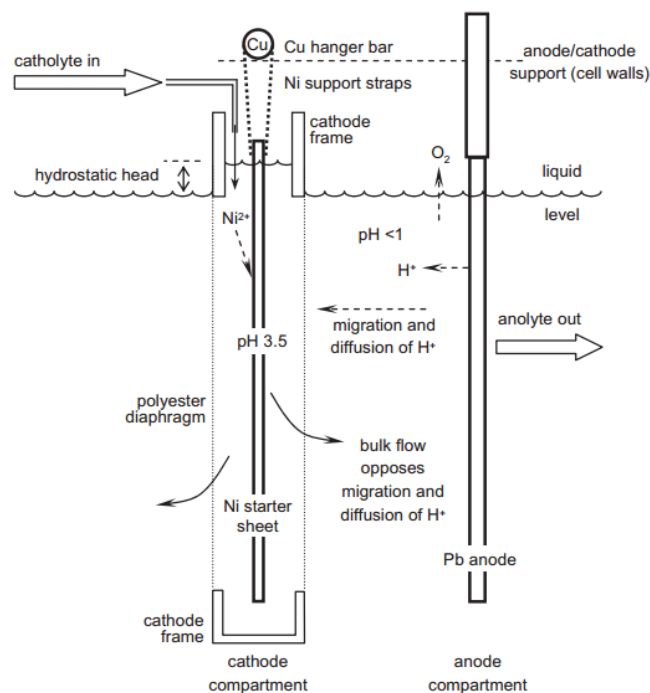


Figura 3.5: Diagrama esquemático de dois eletrodos em uma célula de eletrorecuperação de níquel em soluções de sulfato (Crundwell *et al.*, 2011).

3.4.2. Concentração de íons níquel

A concentração de sulfato de níquel (Na_2SO_4), tem efeito na densidade, condutividade elétrica, viscosidade e tensão superficial do eletrólito, o que pode alterar as propriedades do depósito e modificar a energia requerida para a redução do íon metálico. Holm e O'Keefe (2000b) observaram que o aumento da concentração de Ni^{2+} na faixa de 40 a 60g.L^{-1} , em eletrólito contendo 150g.L^{-1} de Na_2SO_4 , 10g.L^{-1} de H_3BO_3 , pH 2,5, 40°C e 200A.m^{-2} , provocou melhorias na morfologia e na eficiência de corrente do processo de 86,2% para 91,6%. Também foi constatado por Kittelty (2002) que o aumento da concentração de íons Ni^{2+} na faixa de 45 a 105g.L^{-1} , em eletrólito contendo 80g.L^{-1} de Na_2SO_4 , 4g.L^{-1} de H_3BO_3 , pH 3, 60°C e 200A.m^{-2} , favorece a formação de cristais maiores, diminui a dureza e a tensão do depósito. Entretanto, nessa faixa de concentração, a eficiência de corrente permaneceu praticamente inalterada, com aumento de 95,9% a 96,1%. A melhoria da eficiência de corrente com o aumento da concentração de níquel no eletrólito é justificada devido à taxa de redução dos íons Ni^{2+} ser proporcional à sua concentração nas proximidades do catodo em pH constante.

3.4.3. Densidade de corrente

De forma geral, sabe-se que a utilização de baixas densidades de corrente torna o depósito sensível à presença de adsorventes que podem estar presentes no eletrólito e, de alguma forma, altera a taxa de redução do íon metálico bem como o padrão de crescimento do depósito metálico. Por outro lado, elevadas densidades de corrente podem favorecer a redução de íons H^+ no catodo, elevando o pH interfacial e causando a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Além disso, a densidade de corrente também afeta o tamanho dos grãos do depósito. Em densidade de corrente elevada, a taxa de nucleação é alta e um grande número de pequenos núcleos é formado, dando origem a um depósito de grãos finos. Enquanto em baixa densidade de corrente, a taxa de nucleação é lenta e o depósito é formado por grãos grosseiros (Kittelty, 2002).

3.4.4. Temperatura

A temperatura do eletrólito tem efeito relevante no processo de eletrorrecuperação. O aumento da temperatura aumenta a condutividade do eletrólito e, portanto, a taxa de transferência de massa e a taxa de transferência de carga no processo de deposição do níquel metálico (Kittelty, 2002). Holm e O'Keefe (2000b) demonstraram que em temperaturas iguais a 60°C é obtida a maior eficiência de corrente, em um eletrólito contendo 40g.L⁻¹ de Ni²⁺, 10g.L⁻¹ de H₃BO₃, 150g.L⁻¹ de Na₂SO₄, pH 2,5 e 200A.m². A eficiência de corrente nessas condições foi de 91%, significativamente maior que aquela obtida para a electrocristalização em 40°C, equivalente a 86,2%. Lupi e Pilone (2001) também obtiveram a maior eficiência de corrente na temperatura de 60°C, em um eletrólito contendo 40g.L⁻¹ de Ni²⁺, 20g.L⁻¹ de H₃BO₃, pH 4 e 250A.m². A eficiência de corrente nessas condições foi de aproximadamente 98%, enquanto a 40°C a eficiência obtida foi de aproximadamente 91%.

Foi também demonstrado que a qualidade do depósito melhora à medida em que a temperatura aumenta. Enquanto na temperatura de 40°C foram obtidos depósitos frágeis e com defeitos superficiais, em 60°C os depósitos mostraram-se mais homogêneos, planos e dúcteis (Holm e O'Keefe, 2000b).

3.4.5. Impurezas

Impurezas inorgânicas, metálicas e orgânicas podem estar presentes no eletrólito, uma vez que podem fazer parte da composição do minério a partir do qual o metal de interesse é extraído ou da composição de substâncias utilizadas em etapas que antecedem a eletrorrecuperação. As impurezas podem apresentar desde efeitos desprezíveis ao processo, como também podem diminuir drasticamente a eficiência de corrente e a qualidade do depósito metálico (Kittelty, 2002).

As moléculas ou íons estranhos presentes no eletrólito podem ser co-adsorvidos na superfície do substrato (catodo) e, dessa forma, podem causar a redução da eficiência de corrente, aumento do sobrepotencial da reação, aumento do consumo de energia elétrica no processo e alteração da morfologia, textura e propriedades mecânicas do depósito metálico

(Kittelty, 2002; Paunovic e Schlesinger, 2006). Algumas espécies co-adsorvidas no depósito e que sofrem redução podem ainda levar à formação de pilhas galvânicas. A pilha galvânica é formada quando um metal co-depositado apresenta menor tendência a oxidação quando em contato com o níquel. Nesse caso, ocorre a dissolução do depósito (formação de furos) e a consequente perda de produção.

O efeito de íons metálicos e ligantes inorgânicos no processo de eletrorrecuperação tem sido investigado por diversos autores (Gogia e Das, 1991; Holm e O'Keefe, 2000a; Tripathy *et al.*, 2001; Mohanty *et al.*, 2005). Gogia e Das (1991), por exemplo, investigaram o efeito dos cátions Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} na eletrorrecuperação do níquel em um eletrólito contendo 60g.L^{-1} de Ni^{2+} , 12g.L^{-1} de H_3BO_3 , 12g.L^{-1} de Na_2SO_4 , pH 2,5, 30°C e 400A.m^{-2} . Foi observado que em concentrações de apenas 5mg.L^{-1} de Fe^{2+} , a qualidade do depósito foi afetada, enquanto apenas a partir de 250mg.L^{-1} de Cu^{2+} e Fe^{3+} , e em concentração igual ou superior à 1000mg.L^{-1} de Co^{2+} , foram observadas alterações nos depósitos. Em concentrações inadequadas, foram observadas trincas, delaminação e deposição granular na presença de tais impurezas. A eficiência de corrente medida foi reduzida na presença de todos os contaminantes e este efeito foi maior em concentrações elevadas. Na ausência dos mesmos, a eficiência de corrente foi maior que 99%, enquanto que na presença de 100 e 1000ppm de Cu^{2+} , por exemplo, a eficiência de corrente foi equivalente a 97,9% e 96,8%, respectivamente.

Como previamente mencionado, na prática industrial, a etapa de extração por solventes é realizada antes do processo de eletrorrecuperação para retirar as impurezas presentes na solução que podem afetar a eficiência do processo, bem como a qualidade do produto final.

Tripathy *et al.* (2001) avaliaram a influência dos íons Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ e K^+ na eletrodeposição do níquel, em um eletrólito contendo 60g.L^{-1} de Ni^{2+} , 12g.L^{-1} de H_3BO_3 , pH 2,5, a 60°C e 200A.m^{-2} . Os resultados apresentados indicaram que a presença desses íons metálicos causa um aumento da eficiência de corrente em valores da ordem de 2-3%. Além disso, quanto à morfologia, a qualidade dos depósitos obtidos foi superior em relação à solução sem impurezas. Não foram apresentadas hipóteses para a melhoria na eficiência de corrente na presença destes contaminantes.

Holm e O'Keefe (2000a) obtiveram valores de 91,0%, 89,7% e 85,2% de eficiência de corrente para concentrações de 0mg.L^{-1} , 10mg.L^{-1} e 40mg.L^{-1} de Al^{3+} , respectivamente, no eletrólito contendo 40g.L^{-1} de Ni^{2+} , 150g.L^{-1} de Na_2SO_4 , pH 2,5, a 60°C e 200A.m^2 . Em soluções com as mesmas concentrações de Al^{3+} , Mohanty *et al.* (2005) observaram eficiências de corrente de 96,0%, 93,0% e 89,8%, respectivamente, em um eletrólito contendo 60g.L^{-1} de Ni^{2+} , 12g.L^{-1} de H_3BO_3 , 12g.L^{-1} de Na_2SO_4 , pH 2,5, a 60°C e 200A.m^2 .

A presença de sólidos no eletrólito, tanto por contaminação quanto por formação, pode resultar em efeitos negativos, como delaminação do depósito, bem como aumento da rugosidade e formação de nódulos nos mesmos (Kittelty, 2002). Dessa maneira, é bem estabelecido que partículas sólidas devam ser removidas antes da etapa de eletrorrecuperação.

Com relação à presença residual de impurezas orgânicas no eletrólito, estas podem causar uma redução da eficiência de corrente do processo e alterar a qualidade do depósito metálico. Alguns compostos podem causar a formação de depósitos porosos, com pites e com menor tamanho de grão (Freire *et al.*, 2017). Em um depósito metálico de grãos finos, a tensão existente entre os grãos é maior, o que causa um aumento da tensão interna do depósito e elevação da dureza. Além disso, as moléculas orgânicas podem incorporar na superfície do depósito e levar à descontinuidade da estrutura do mesmo.

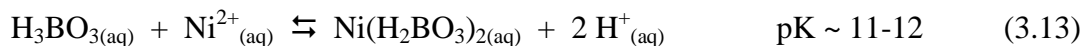
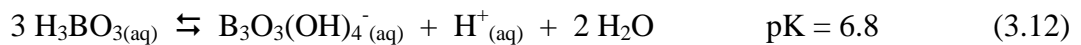
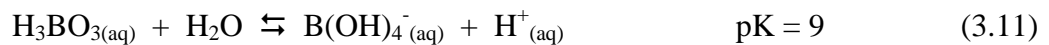
3.4.6. Sulfato de sódio

Em alguns processos de eletrorrecuperação de níquel, o sulfato de sódio é utilizado como sal condutor para aumentar a condutividade do eletrólito e, dessa forma, diminuir o consumo de energia do processo. Além dessa vantagem, a presença do íon sódio afeta a qualidade da superfície dos depósitos, produzindo superfícies com menor rugosidade e melhor morfologia (Kittelty, 2002). Nos processos em que o sulfato de sódio não é adicionado, os íons sódio podem estar presentes como impureza, uma vez que NaOH é utilizado na etapa de extração por solventes, previamente à eletrorrecuperação do níquel, para o ajuste do pH. O efeito dos íons sódio foi avaliado por Kittelty e Nicol (2000) em

um eletrólito (pH 3, 60°C) composto de 75g.L⁻¹ de Ni²⁺ e 4g.L⁻¹ de H₃BO₃, com 24h de deposição e 200A.m⁻² de densidade de corrente aplicada. Utilizando catodo de titânio, a eficiência de corrente diminuiu de 95,5 para 92% com o aumento da concentração de Na⁺ de 0 para aproximadamente 51,8g.L⁻¹. Os autores atribuíram a redução da eficiência de corrente ao efeito tampão do adicional de sulfato acrescentado no eletrólito na forma de Na₂SO₄.

3.4.7. Ácido bórico

Alguns processos industriais controlam o pH do eletrólito na superfície do catodo com a adição de ácido bórico, que atua como tampão de acordo com as equações 3.11 – 3.13 (Tilak *et al.*, 1977).



Embora o ácido bórico controle o pH interfacial e promova benefícios na qualidade da superfície dos depósitos de níquel, Tripathy *et al.* (2001a) observaram que a presença de 12g.L⁻¹ de H₃BO₃ no eletrólito contendo 100g.L⁻¹ de Ni²⁺, pH 2,5, 60°C e densidade de corrente aplicada de 200A.m⁻² causou uma pequena polarização na reação de redução de Ni²⁺ em ambos substrato de ácido inoxidável, o que indica uma certa inibição dessa reação quando esse aditivo está presente no eletrólito e na interface reacional, possivelmente devido aos íons H⁺ que são acrescentados à solução eletrolítica.

3.4.8. Lauril sulfato de sódio

O lauril sulfato de sódio (SLS) (Figura 3.6) é um aditivo comumente utilizado nos processos de eletrorrecuperação de níquel para eliminar as bolhas de hidrogênio que se formam no catodo.

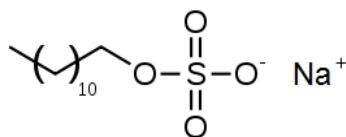


Figura 3.6: Estrutura química do lauril sulfato de sódio.

O SLS diminui a tensão na interface sólido/gás, o que faz com que as bolhas sejam liberadas mais facilmente, evitando a formação de pites no depósito (Kittelty, 2002; Nicol, 2007; Crundwell *et al.*, 2011). De acordo com Kittelty (2002), uma concentração de 30ppm de lauril sulfato de sódio é capaz de eliminar a formação de pites nos depósitos de níquel obtidos em célula eletrolítica contendo 75g.L^{-1} de Ni^{2+} , 80g.L^{-1} de Na_2SO_4 , 4g.L^{-1} de H_3BO_3 , pH 3, a 60°C e 200A.m^2 , bem como reduzir a formação de névoa ácida. A névoa ácida é a denominação dada ao aerossol ácido gerado pelo estouro de bolhas de oxigênio geradas no anodo, bem como de hidrogênio que podem ser geradas no catodo, na superfície do eletrólito. As bolhas formadas nos eletrodos ascendem carregando pequenas quantidades de eletrólito, cujo pH é geralmente próximo de 3. Além disso, a utilização de surfactantes no eletrólito pode apresentar efeitos na dureza, tensão interna e rugosidade do depósito.

3.5. Aspectos fundamentais da electrocristalização

O processo de electrocristalização de metais ocorre em diferentes estágios. O primeiro deles é o transporte de massa do íon metálico coordenado (com moléculas de água e ligantes inorgânicos, estes em algumas condições) do seio da solução para a superfície do substrato. A interface criada devido à diferença de potencial elétrico entre esses meios (solução e substrato) consiste em duas camadas de cargas opostas, uma no metal e outra na solução, denominada dupla camada elétrica (Figura 3.7). A transferência de elétrons na camada interna para um íon metálico faz com que este perca alguns dos seus ligantes coordenados, dando origem a um ad-átomo neutro ou parcialmente carregado, o qual ainda pode estar coordenado. O ad-átomo difunde pela superfície até um sítio ativo de crescimento, onde tende a perder outras moléculas de coordenação, estabelecendo novas ligações com átomos do substrato (Bockris, 2000; Paunovic e Schlesinger, 2006).

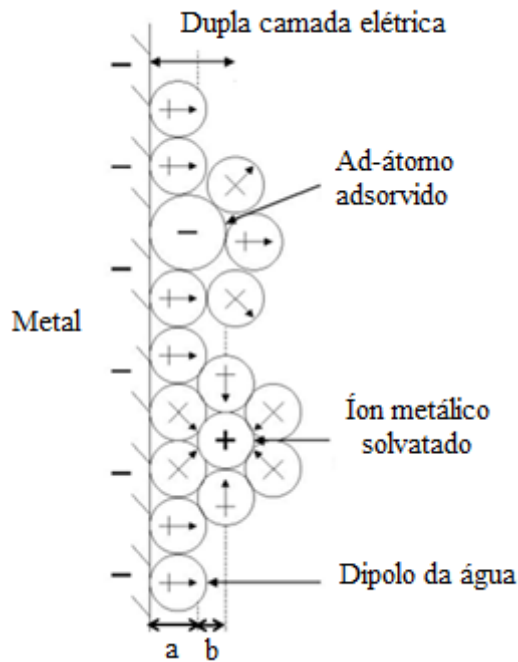


Figura 3.7: Modelo da dupla camada elétrica (a: Camada interna; b: Camada externa) (adaptado de Paunovic e Schlesinger, 2006).

Os sítios ativos para a incorporação de ad-átomos geralmente são representados por bordas, degraus e dobras do plano cristalino, ou buracos e espaços vazios nas bordas, como apresentado na Figura 3.8. Sítios ativos também podem ser representados por impurezas ou rugosidade presentes no substrato (Cartwright, 1983). Os sítios de crescimento mais adequados para a incorporação dos ad-átomos no substrato são sucessivamente o próprio plano cristalino, os degraus e as dobras, pois envolvem, nessa ordem, menor alteração na esfera de hidratação do ad-átomo.

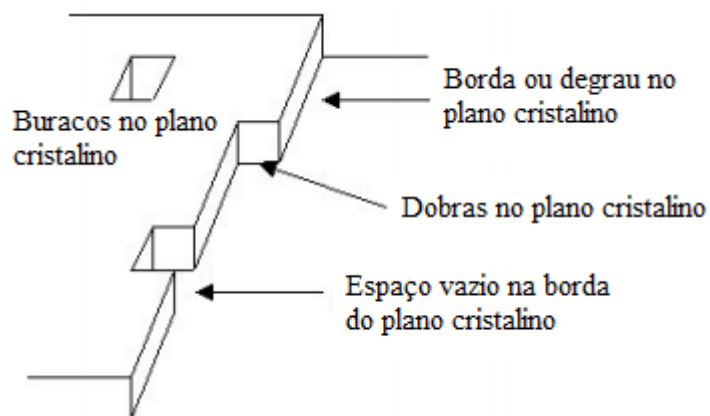


Figura 3.8: Sítios ativos para a adsorção de ad-átomos (adaptado de Cartwright, 1983).

A taxa na qual a reação eletroquímica ocorre depende da taxa com que o íon metálico coordenado alcança o substrato e da transferência de elétrons para essa espécie. A taxa com que o íon alcança o substrato depende da movimentação do eletrólito, a qual pode ser realizada por convecção ou agitação. A convecção natural pode ser gerada devido a diferenças de densidade do eletrólito na interface, causada por variações de temperatura ou concentração do íon metálico. A movimentação do fluido também pode ser obtida por meio de agitação mecânica ou borbulhamento de ar (Kittelty, 2002). No eletrólito, o íon metálico também pode se movimentar por migração. A migração é gerada pela atração eletrostática entre o íon e cargas elétricas opostas geradas na superfície dos eletrodos.

A taxa de eletrocristalização pode ser reduzida devido à presença de substâncias diferentes do ad-átomo próximo à superfície do substrato. Essas substâncias podem interagir com o íon metálico e impedir, ou dificultar, a sua redução e, ao serem co-adsorvidas com o ad-átomo, podem reagir paralelamente no substrato. Essa inibição pode causar redução da eficiência de corrente do processo, aumento do sobrepotencial da reação e do consumo de energia elétrica, alteração da morfologia, textura e propriedades mecânicas do depósito. A natureza do substrato e a diferença de potencial na interface também são fatores que afetam a taxa de eletrocristalização (Kittelty, 2002; Paunovic e Schlesinger, 2006), como será discutido adiante.

Um eletrodepósito é composto de três regiões de crescimento distintas nas quais a estrutura cristalina apresenta características diferentes. A primeira região restringe-se à interface entre o substrato e o depósito, onde a nucleação e os estágios iniciais de crescimento ocorrem. Esta região é influenciada pela natureza do substrato e sua interação com os íons e ad-átomos do metal que será depositado. Nesta região, o metal geralmente reproduz a estrutura cristalina do substrato e, assim, apresenta um crescimento epitaxial. A segunda região de crescimento é uma região de transição entre a região de crescimento epitaxial e o último estágio de crescimento, onde os cristais crescem lateral e verticalmente e mudam sua forma e tamanho. Na terceira região, os efeitos do substrato desaparecem e somente a composição do eletrólito, densidade de corrente, agitação, temperatura e a presença de impurezas influenciam o crescimento do cristal. Nesta região, o cristal desenvolve uma orientação preferencial de crescimento (Kittelty, 2002).

3.5.1. O efeito do substrato na eletrorrecuperação

A natureza do substrato determina a quantidade e a localização dos sítios ativos onde os núcleos podem ser formados e, dessa forma, pode determinar as características do depósito (Kittelty, 2002). A estrutura do substrato é um fator determinante do desenvolvimento de textura no depósito. Nesse contexto, a epitaxia é um fenômeno relevante. A palavra epitaxia vem do grego (*epi* que significa “em cima” e *taxia* “de modo ordenado”) e refere-se ao processo de crescimento do cristal, em que as camadas depositadas repetem a morfologia e a estrutura do substrato. Substratos de um único cristal exercem uma forte influência sobre o processo de crescimento epitaxial. Em substratos policristalinos, o depósito pode desenvolver orientações preferenciais de crescimento e quanto maiores são os grãos do cristal, maior é a influência do substrato. Por outro lado, um substrato amorfo, como o carbono vítreo, não tem influência na forma de crescimento do depósito. Nesses casos, a formação de textura é resultado de um mecanismo de crescimento competitivo lateral e vertical (Paunovic e Schlesinger, 2006).

O efeito do substrato também depende da espessura do depósito. Após o depósito atingir certa espessura, os efeitos do substrato não são mais evidentes e os parâmetros eletroquímicos e as propriedades da solução são os únicos fatores que controlam o crescimento dos cristais. Essa transição ocorre no momento em que há total coalescência de núcleos individuais e os núcleos crescem apenas verticalmente em relação ao substrato. Já foi demonstrado que, dependendo das condições de eletrodeposição, alguns depósitos não são influenciados pelo substrato após atingirem uma espessura de 10 μ m. Kittelty (2002) observou que o crescimento epitaxial de cristais de níquel em um substrato orientado é interrompido após o depósito atingir uma espessura de 45 μ m e uma estrutura cúbica de face centrada começa a ser desenvolvida. A partir deste ponto, o crescimento dos cristais de níquel é determinado pela composição do eletrólito e pelas condições de deposição.

A adesão, ou seja, as forças atrativas entre átomos ou moléculas de materiais distintos, do depósito no substrato também é um fator importante nos processos de eletrorrecuperação e também está diretamente relacionada ao material que o compõe. Após o período de deposição, os depósitos são removidos dos eletrodos em uma operação denominada

estripamento. Caso a adesão do depósito metálico ao catodo seja alta ou o depósito se torne muito frágil, podem ocorrer fraturas durante o processo, acarretando paradas operacionais indesejadas e fazendo com que o metal depositado tenha que ser removido manualmente.

3.6. Propriedades do depósito metálico

Os parâmetros eletroquímicos, as características do eletrólito e a forma de nucleação e crescimento dos cristais determinam as propriedades do depósito, tais como a morfologia e microestrutura, textura e suas propriedades mecânicas como dureza e resistência a flexão. O conhecimento dessas propriedades permite prever o desempenho do material em diversas aplicações.

3.6.1. Morfologia e microestrutura

A morfologia dos depósitos fornece indícios sobre a homogeneidade da superfície de acordo com o padrão de crescimento dos cristais, sob determinada condição. Uma presença significativa de poros nos depósitos de níquel, por exemplo, pode levar à sua contaminação pela solução eletrolítica e sólidos nela presentes, o que representa uma menor pureza do produto e que, conseqüentemente, apresenta menor valor de mercado.

Os cristais formados na eletrocristalização são geralmente caracterizados em relação à sua estrutura física pela sua forma e tamanho de grãos que o compõem. Sua estrutura pode ser classificada em colunar, equiaxial, dendrítica, nodular e fibrosa (Paunovic e Schlesinger, 2006). A estrutura colunar é comum em compostos metálicos de pequena espessura como resultado do crescimento preferencial dos cristais em determinadas direções. A estrutura equiaxial é formada por grãos com eixos de dimensões semelhantes, geralmente maiores que aqueles encontrados na estrutura colunar. Dendritos são cristais com formas variadas como resultado de um depósito formado por crescimento controlado por transporte de massa. A estrutura nodular, por sua vez, é formada por cristais com aparência de nódulos. A origem e o mecanismo de crescimento dessa estrutura não são bem estabelecidos, mas é possível que impurezas presentes no meio sejam a causa dessa aparência. Por outro lado, uma estrutura fibrosa é formada por cristais com crescimento orientado, mas que não ocupam toda a superfície de deposição.

A estrutura colunar é comumente encontrada nos depósitos de níquel. Os depósitos são compostos por grãos finos próximos ao substrato que aumentam o tamanho com o distanciamento da superfície, como apresentado na Figura 3.9:

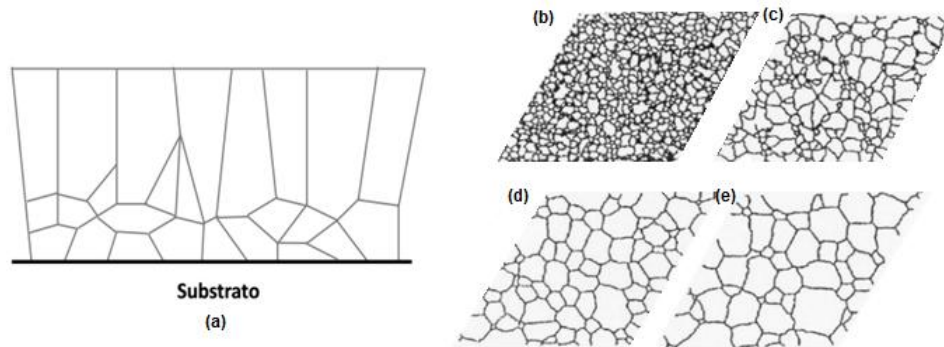


Figura 3.9: Representação esquemática de uma estrutura colunar com vista (a) transversal do depósito e (b-e) da superfície do depósito observada em diferentes tempos, $t_e > t_d > t_c > t_b$ (Paunovic e Schlesinger, 2006).

Os efeitos das condições operacionais na estrutura e no tamanho dos cristais foram resumidos por Paunovic e Schlesinger (2006) na Figura 3.10. Observa-se que, de forma geral, o tamanho dos grãos do depósito aumenta com o aumento da concentração do íon metálico, da temperatura e da agitação. Por outro lado, o tamanho dos grãos do depósito diminui com o aumento da densidade de corrente e da polarização e na presença de aditivos.

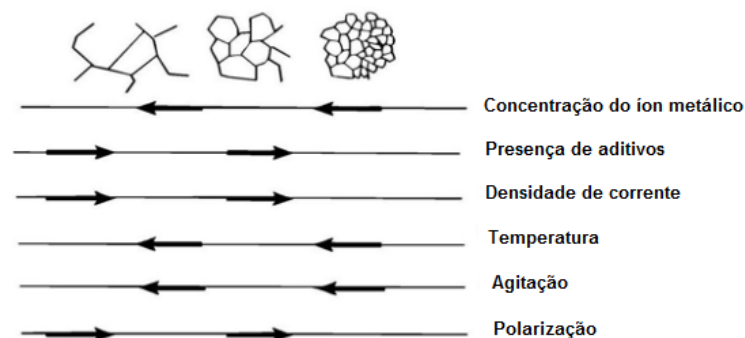


Figura 3.10: Relação entre tamanho de grãos e estrutura do depósito e as condições de eletrodeposição (adaptado de Paunovic e Schlesinger, 2006).

3.6.2. Rugosidade

A taxa de crescimento lateral dos cristais pode ser diferente da taxa de crescimento perpendicular em relação à superfície do eletrodo, dependendo da orientação dos planos cristalinos na superfície. A força de ligação entre os átomos da rede cristalina e ad-átomos depende da quantidade de átomos próximos com os quais o ad-átomo poderá ligar-se. A maior taxa de deposição do metal ocorrerá no plano cristalino com o maior número de átomos. Se, no entanto, o processo de deposição é controlado por transporte de massa, o crescimento do depósito será favorecido em posições onde a geometria favoreça altas taxas de difusão. As faces do cristal com crescimento mais rápido tendem a desaparecer enquanto as faces com menor taxa de crescimento permanecem. Como resultado dessas diferentes taxas em diversas direções do cristal, é formada uma micro-rugosidade na superfície do depósito metálico (Cartwright, 1983). O aumento da temperatura pode favorecer o aumento da rugosidade da superfície. O controle da rugosidade por ser feito com um controle da distribuição de corrente e com a adição de agentes niveladores (Barkey *et al.*, 1989).

3.6.3. Textura

A textura pode ser caracterizada como o padrão ou direção de crescimento dos cristais. Após atingir certa espessura, o crescimento epitaxial, onde a rede cristalina do substrato é reproduzida, o depósito cresce em direções preferenciais ao plano e desenvolve uma textura, que é influenciada principalmente pela densidade de corrente e pelo arranjo cristalino da célula unitária, mas também pela composição do eletrólito e do substrato (Paunovic e Schlesinger, 2006). A formação de textura ocorre em razão da nucleação e crescimento de cristais em diferentes planos cristalográficos e em taxas distintas. A textura que se desenvolve geralmente é aquela que requer a menor energia de nucleação. A textura tem influência nas propriedades do depósito como resistência à corrosão, dureza, propriedades magnéticas, porosidade e resistência mecânica (Kittelty, 2002; Paunovic e Schlesinger, 2006).

Os cristais podem crescer em uma direção perpendicular, paralela ou intermediária ao substrato. Geralmente, os cristais crescem em direções aleatórias, mas em alguns casos,

alguma direção é preferencial. A estrutura colunar de depósitos de níquel estudados por Kittelty (2002) está associada com um depósito predominantemente orientado na direção [200], como ilustrado na Figura 3.11. Em pH elevado, a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi observada no plano [111], com interrupção do crescimento lateral dos núcleos.

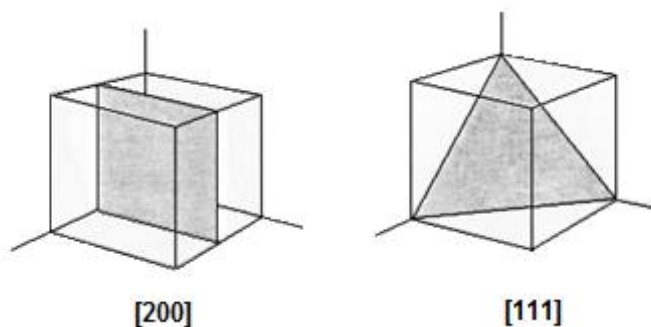


Figura 3.11: Planos cristalinicos identificados nos depósitos de níquel (Kittelty, 2002).

3.6.4. Dureza

A dureza é dependente da estrutura cristalina do depósito, sendo inversamente proporcional aos tamanhos de grão. Em um depósito metálico constituído de grãos grosseiros, a tensão existente entre os grãos é menor, resultando em uma diminuição da tensão interna e da dureza (Paunovic e Schlesinger, 2006).

O níquel metálico obtido por eletrorrecuperação é geralmente comercializado em forma de placas ou “moedas”, dependendo da utilização. Para a fabricação de “moedas”, uma força de compressão é aplicada ao depósito, que é cortado em formato arredondado. A avaliação da dureza do material é de grande importância nesse contexto, uma vez que o depósito não deve resistir de maneira significativa à força aplicada pelo maquinário.

4. Metodologia

4.1. Preparação da solução eletrolítica

Para os ensaios de eletrorecuperação, 1L de solução eletrolítica sintética contendo 70, 85 e 100g.L⁻¹ de Ni²⁺ foi preparado pela adição de sulfato de níquel hexa-hidratado (Ni₂SO₄.6H₂O) 99% (Sigma-Aldrich®) em água deionizada (Millipore® Milli-Q). O pH da solução eletrolítica foi ajustado para 2,0, 3,0 e 4,0 com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 96% (Química Moderna Gold®). Alguns experimentos foram realizados na presença de lauril sulfato de sódio (SLS), ácido bórico e sulfato de sódio, os quais foram adicionados de forma individual ou combinada. O lauril sulfato de sódio (C₁₂H₂₅NaO₄S) ≥99,0% (Sigma-Aldrich®) foi adicionado às soluções eletrolíticas nas concentrações de 5, 10, 20 e 30mg.L⁻¹. Eletrólitos contendo ácido bórico (H₃BO₃) ≥ 99,8% (Sigma-Aldrich®) foram preparados na concentração de 8g.L⁻¹. Eletrólitos contendo sulfato de sódio (Na₂SO₄) 99% (Sigma-Aldrich®) foram preparados na concentração de 50g.L⁻¹ de Na⁺. Todos os níveis experimentais avaliados na presente investigação foram definidos de acordo com os valores praticados na planta de São Miguel Paulista, da Votorantim Metais – Níquel, e planta de Rustenburg (África do Sul), da Anglo American Platinum.

4.2. Confeção de eletrodos

Na presente investigação, dois tipos de catodos foram utilizados nos ensaios de eletrorecuperação e nas medições eletroquímicas, a saber: aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Cilindros usinados de aço inoxidável 316L (*316L SS*) e titânio grau 2 com 10mm de diâmetro de base (D) e parafuso de 10mm de altura (h) e 3mm de diâmetro (d) (Figura 4.1a) foram embutidos em resina EpoFix Struers® e posteriormente torneados (Figura 4.1b). O anodo utilizado nos ensaios e medições eletroquímicas consistiu de uma haste de platina com pureza de 99,9% (Metrohm®, 61248000). Antes de iniciar cada ensaio e medição, a superfície dos catodos foi polida à úmido com lixa de carbetto de silício (#1200) e, então, lavada abundantemente com água deionizada (Millipore® Milli-Q).

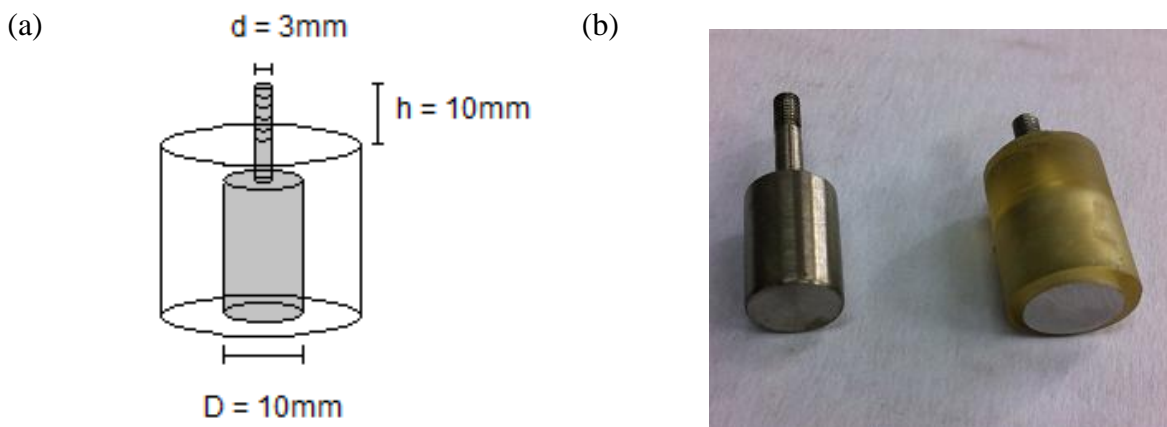


Figura 4.1: Esquema (a) e fotografia (b) da geometria dos catodos utilizados nos ensaios de eletrorrecuperação e medições eletroquímicas.

O aço inoxidável 316L faz parte do principal grupo dos aços, SAE 300, que engloba as ligas cromo-níquel austeníticos. Tais aços apresentam boa resistência à corrosão, excelente conformabilidade e soldabilidade. O tipo 316L inclui molibdênio na sua composição química (Tabela IV.1), aumentando ainda mais a resistência à corrosão (Schmolz e Bickenbach, 2015).

Tabela IV.1: Composição química do aço inoxidável 316L.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	S	P
Mín. (%)	-	-	-	10,00	16,50	2,00	-	-	-
Máx. (%)	0,03	1,00	2,00	13,00	18,50	2,50	0,11	0,030	0,045

A ASTM (*American Society for Testing and Materials*) define uma classificação padrão para o titânio puro e para algumas ligas vendidas comercialmente. Os graus de 1 a 4 definem o titânio comercialmente puro, com baixos níveis de elementos substitucionais e de oxigênio intersticial. O titânio grau 2 (Tabela IV.2) apresenta excelente resistência à corrosão, boa resistência mecânica e ductilidade (Realum, 2012).

Tabela IV.2: Composição química do titânio grau 2.

	N	C	H	Fe	O
Máx. (%)	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25

4.3. Ensaios de eletrorrecuperação

Os ensaios de eletrorrecuperação de níquel foram realizados em duplicata em uma célula eletroquímica contendo três catodos, *i.e.* aço inoxidável 316L ou titânio grau 2 (área superficial de 78,5mm² cada) e um anodo central de platina (área superficial de 250mm²) (Figura 4.2). Embora nas operações industriais sejam utilizados eletrodos à base de chumbo como anodo, a utilização de eletrodo de platina no presente trabalho não compromete as tendências experimentais a serem observadas e, além disso, o foco desta dissertação é avaliar os processos catódicos. A distância entre cada anodo e catodo foi de aproximadamente 15mm. A célula foi montada utilizando-se um reator Pyrex[®] de 2L com tampa de Teflon, no qual 1L de eletrólito foi adicionado. Em operações industriais, a evolução de hidrogênio, reação catódica secundária, é minimizada por meio do controle de pH interfacial do catodo utilizando diafragmas, os quais restringem a difusão dos prótons formados no anodo, como resultado da oxidação da água, para o catodo. Para a geometria de célula adotada na presente investigação, o uso de diafragmas não é requerido devido à utilização de pequena área total disponível para a eletrorrecuperação do metal e grande volume de eletrólito, sob agitação. Assim, os efeitos de gradientes de concentração de prótons e, também, íon Ni²⁺ na interface reacional são minimizados. Os ensaios foram realizados durante 6h com densidade de corrente constante de 200, 300 e 400A.m⁻² sob agitação constante de 350rpm. A duração dos ensaios de eletrorrecuperação foi definida de forma a minimizar variações temporais da concentração de íons níquel e íons hidrogênio ao longo do ensaio. Em operações industriais, a deposição de níquel nos catodos ocorre durante cerca de 7-10 dias em regime de fluxo contínuo. A temperatura do eletrólito foi mantida constante em 60±1°C utilizando-se uma chapa de aquecimento/agitação com controle integrado de temperatura (IKA[®] RET basic). Já é bem determinado que esta é uma condição ótima para a eletrorrecuperação do níquel. Durante os ensaios, a voltagem da célula (V) foi monitorada e medida a cada hora com um multímetro (Minipa[®], ET 2615A). É importante mencionar que as condições operacionais adotadas na presente investigação foram selecionadas de acordo com a revisão da literatura e valores praticados nas plantas de São Miguel Paulista e Rustenburg.

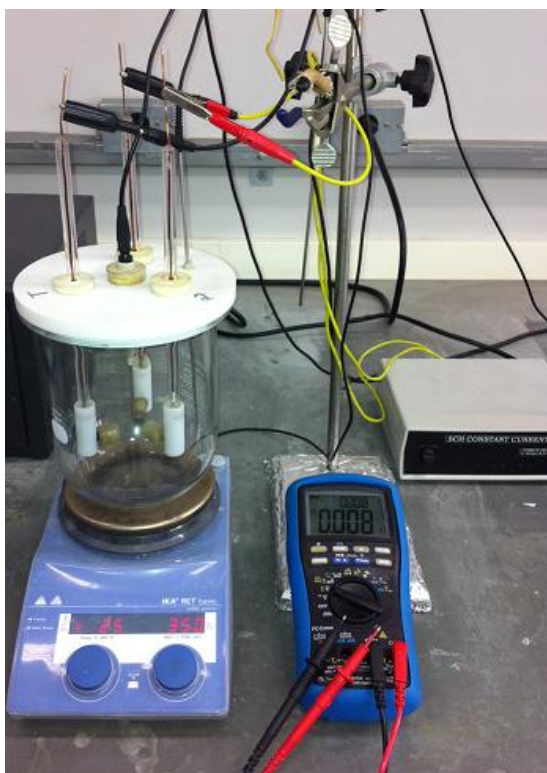


Figura 4.2: Célula utilizada nos ensaios de eletrorecuperação e multímetro para medição de voltagem da célula.

Após cada ensaio de eletrorecuperação, os depósitos de níquel foram removidos dos catodos manualmente, lavados abundantemente com água deionizada e secos em estufa a 100°C durante 30 minutos. A massa dos três depósitos de níquel produzidos em cada teste foi determinada usando uma balança analítica (Mettler®, AE200) com elevado grau de precisão (0,1mg). Tais massas foram utilizadas no cálculo de eficiência de corrente (EC) do processo, em %, conforme equação 4.1:

$$EC = \left(\frac{n F m}{i t M} \right) \times 100\% \quad (4.1)$$

onde n representa o número de elétrons envolvidos na reação de redução (2), F a constante de Faraday ($96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), M a massa atômica do níquel ($58,69\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), m a massa total do depósito obtido após 6h (g), i a corrente total aplicada na célula ($\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) e t o tempo total de deposição (21600s).

Após o cálculo de EC, o consumo específico de energia (CEE) do processo, em kWh·t⁻¹ de Ni, foi determinado de acordo com a equação 4.2:

$$CEE = \left(\frac{n F V}{3,6 M EC} \right) \quad (4.2)$$

Como é possível observar na equação 4.2, o consumo específico de energia de uma célula eletrolítica é diretamente proporcional à voltagem da célula (V), a qual, por sua vez, é função dos potenciais de equilíbrio das reações de oxidação no anodo (E_{anodo}) e de redução no catodo (E_{catodo}), dos sobrepotenciais associados (*i.e.* η_{anodo} e η_{catodo}) e da queda ôhmica na célula, de acordo com a seguinte equação simplificada:

$$V = (E_{anodo} + |E_{catodo}|) + \eta_{anodo} + |\eta_{catodo}| + IL/\kappa A \quad (4.3)$$

onde I é a corrente total aplicada (A), L a distância entre os eletrodos (m), κ a condutividade específica do eletrólito (S.m⁻¹) e A a área dos eletrodos (m²). As perdas de voltagem em contatos e conexões elétricas da célula foram desconsideradas.

4.4. Medições eletroquímicas

As medições eletroquímicas foram realizadas em triplicata em um reator de vidro Pyrex[®] de 1L com tampa de Teflon contendo o eletrodo de trabalho de aço inoxidável 316L ou titânio grau 2 (área superficial de 78,5mm²), contra-eletrodo de platina (Metrohm[®], 61248000) (área superficial de 250mm²) e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl/KCl 3M) (+0,179V *versus* EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio, a 60°C). As soluções eletrolíticas foram preparadas como descrito anteriormente e a temperatura foi mantida constante (60 ± 1°C) com o auxílio de uma chapa de aquecimento/agitação com controle integrado de temperatura (IKA[®] RET basic). Todas as medições foram realizadas sem agitação. Antes de iniciar cada medição eletroquímica, a superfície dos eletrodos de trabalho (catodos) foi polida a úmido com lixa de carbetto de silício (#1200) e, então, lavada abundantemente com água deionizada (Millipore[®] Milli-Q). As medições eletroquímicas foram obtidas usando um potenciostato Autolab[®] (PGSTAT 20) acoplado ao sistema de aquisição de dados NOVA (versão 1.5). Previamente aos ensaios de voltametria cíclica, o potencial de circuito aberto (OCPs - *open circuit potentials*) foi

medido durante 600s por potenciometria. As varreduras voltamétricas foram então iniciadas a partir do potencial de circuito aberto, aproximadamente $-0,18\text{V}$, e prosseguiram no sentido negativo até $-0,8\text{V}$. Em seguida, a varredura foi revertida em direção a potenciais positivos até $0,1\text{V}$, valor a partir do qual a varredura foi invertida novamente até $-0,18\text{V}$. A taxa de varredura foi mantida constante em $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e as medidas foram iniciadas após um tempo de equilíbrio de 3 minutos. Todos os potenciais reportados na presente investigação foram convertidos para a escala padrão de hidrogênio. As voltametrias foram realizadas em eletrólitos com concentrações de níquel iguais a 70, 85 e $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, em pH 2, 3 e 4, com a adição de íons Na^+ nas concentrações 0 e $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, de SLS nas concentrações 0, 10 e $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e de H_3BO_3 nas concentrações 0 e $8\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Os eletrólitos foram preparados como descrito anteriormente. As razões pelas quais tais concentrações foram selecionadas para investigação serão discutidas adiante no trabalho.

4.5. Caracterização dos depósitos de níquel

4.5.1. Morfologia

A morfologia dos depósitos de níquel produzidos nos ensaios de eletrorrecuperação (*i.e.* discos com 10mm de diâmetro) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*), usando um microscópio FEG (Quanta 200 FEI) no Centro de Microscopia da UFMG. As imagens foram obtidas utilizando-se voltagens da ordem de 15 a 30kV.

4.5.2. Rugosidade

A rugosidade da superfície dos depósitos de níquel foi avaliada por microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) utilizando um microscópio XE-70 (Park Systems CO.). A análise foi realizada após o depósito ter sido retirado dos substratos, lavado abundantemente com água deionizada e seco em estufa a 100°C por 30 minutos. Um cantilever de silício (PPP - NCHR) foi utilizado para o mapeamento ($f = 330\text{kHz}$, $k = 42\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) da superfície do depósito de níquel em modo não-contato, resultando em uma imagem AFM 3D com um tamanho de $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$. As amostras foram analisadas em triplicata e mapeadas em 5 posições diferentes e aleatórias na superfície. As imagens foram

analisadas utilizando o software XEI (versão 1.5). Neste trabalho, as rugosidades R_a e R_z foram discutidas. A rugosidade é determinada em função de uma linha de referência disposta na direção do perfil, tal que a soma das áreas acima da linha é igual à soma das áreas abaixo, ao longo do comprimento de medição. A rugosidade média, R_a , representa a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y) dos pontos de perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição, conforme equação 4.4:

$$R_a = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n} \quad (4.4)$$

A rugosidade R_z , por sua vez, é a média aritmética dos cinco picos mais altos e os cinco vales mais baixos em relação à linha média.

4.5.3. Estrutura cristalina

A estrutura cristalina dos depósitos de níquel foi analisada por difração de raios-X (XRD - *X-ray diffraction*), usando um difratômetro Panalytical MPD (Empyrean), equipado com um monocromador de grafite e detector de gás He. A fonte de radiação consiste em um catodo de cobre, Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$). As medidas foram realizadas na faixa 2θ de 30 a 100° com passo de 0,0017°. Os padrões de difração foram identificados a partir de arquivos ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) como referência. Na presente investigação, a estrutura cristalina do metal eletrodepositado foi discutida apenas semi-quantitativamente, de acordo com as intensidades relativas dos picos de difração e orientações preferencias dos principais planos cristalinos formados.

4.5.4. Microdureza

A microdureza dos depósitos de níquel foi determinada por meio de testes de microindentação utilizando um microdurômetro Shimadzu (DUH-211S) com ponta de diamante. A carga máxima aplicada foi de 50mN. Antes das medições, a superfície do depósito foi polida mecanicamente com pasta de diamante (1 μ m). Dez medidas foram realizadas para cada amostra por meio de indentações distribuídas aleatoriamente na superfície desta.

5. Resultados e discussão

5.1. Eletrorrecuperação de níquel

Inicialmente, os efeitos das principais variáveis operacionais, tais como densidade de corrente, pH e concentração de níquel no eletrólito, bem como o efeito da adição de Na⁺, SLS e H₃BO₃ no eletrólito foram investigados, a fim de identificar condições que favorecem uma maior eficiência de corrente e formação de um depósito com melhor qualidade. Nesta etapa, a qualidade dos depósitos de níquel foi avaliada apenas pela aparência visual, macroscópica. Uma caracterização detalhada dos produtos obtidos nas melhores condições dentre as investigadas será apresentada adiante neste documento.

5.1.1. Efeito do pH

A elevação do pH na faixa 2-4 aumentou consideravelmente a eficiência de corrente da eletrorrecuperação de níquel em ambos os substratos, aço inoxidável e titânio, como apresentado na Figura 5.1. Observa-se que a eficiência de corrente (média de ensaios realizados em duplicata) aumentou aproximadamente 11,7 e 13,0 unidades percentuais com o aumento do pH de 2 para 3 e de 2 para 4, respectivamente, nos ensaios com eletrodo de aço inoxidável (Fig. 5.1a). Utilizando o eletrodo de titânio, a eficiência de corrente aumentou aproximadamente 8,8 e 10,5 unidades percentuais com o aumento do pH de 2 para 3 e de 2 para 4, respectivamente (Fig. 4.1b). Não foi observada uma diferença significativa entre os valores de eficiência de corrente calculados para os dois substratos. Uma vez que a concentração de íons H⁺ diminui com a elevação do pH, esperava-se uma diminuição da taxa de evolução de hidrogênio para ambos os substratos e o conseqüente aumento da eficiência de corrente da eletrorrecuperação de níquel, o que foi confirmado. Seguindo tal elevação da eficiência de corrente, observa-se uma redução do consumo específico de energia com a elevação do pH para ambos os substratos (Figs. 5.1a e 5.1b), o que era esperado de acordo com a equação 4.2, como será melhor discutido a seguir.

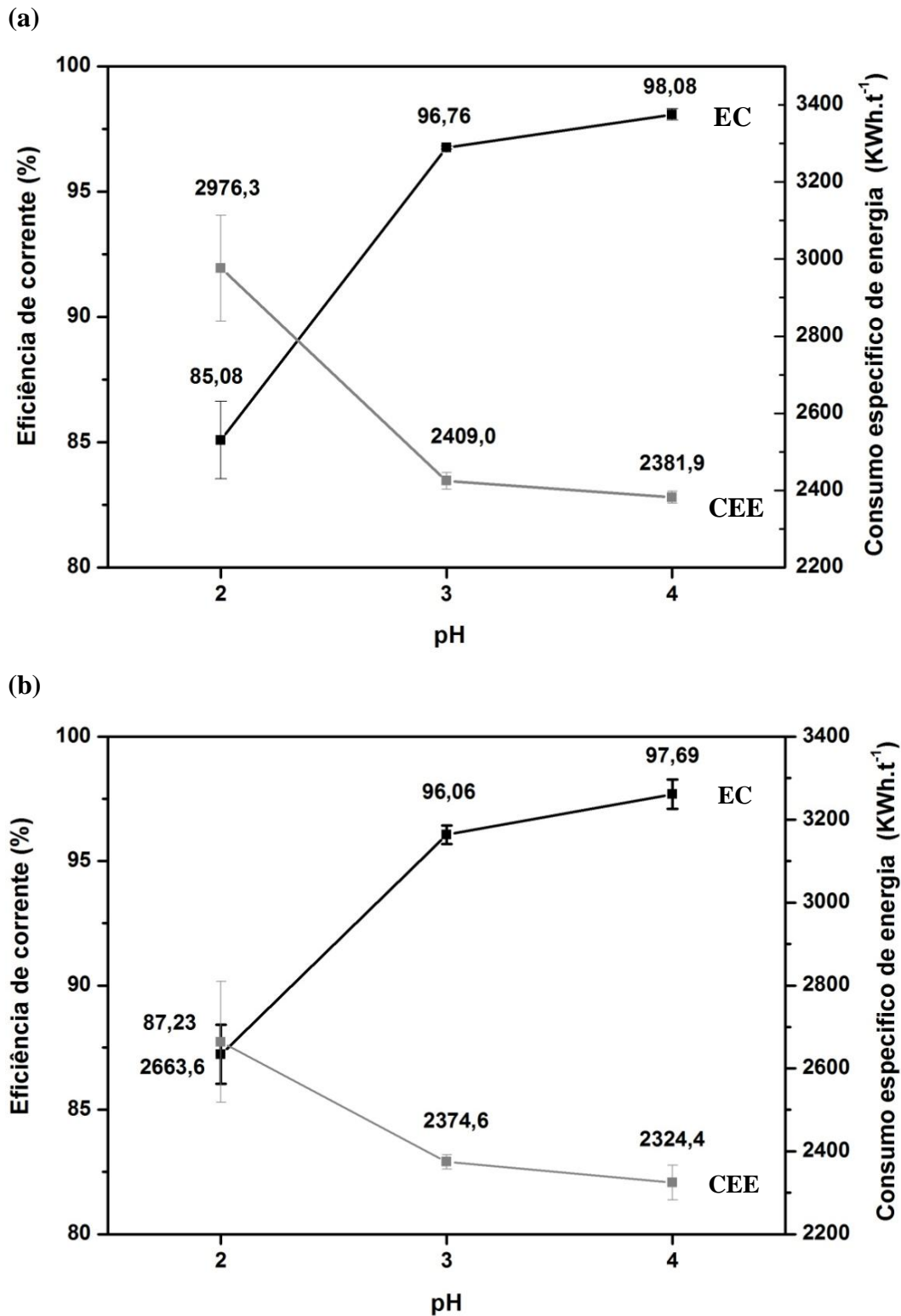
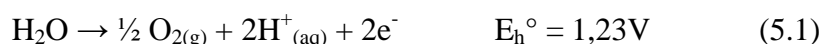


Figura 5.1: Efeito do pH na eficiência de corrente e consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

O consumo específico de energia diminuiu aproximadamente 19 e 20% com o aumento do pH de 2 para 3 e de 2 para 4, respectivamente, utilizando catodo de aço inoxidável (Fig. 5.1a). Essa redução foi de cerca de 11 e 13%, respectivamente, utilizando catodo de titânio (Fig. 5.1b). Com relação às medições de voltagem da célula (relativas ao anodo de Pt), a Figura 5.2 indica que a voltagem média (média de ensaios realizados em duplicata) diminuiu com a elevação do pH do eletrólito nas medições realizadas para ambos os catodos, sendo mais significativo o efeito observado quando o eletrodo de aço inoxidável foi utilizado. Tal tendência explica a diminuição do consumo específico de energia com a elevação do pH (Fig. 5.1), o que também era esperado de acordo com a equação 4.2.

Em teoria, a diminuição da voltagem da célula pode estar associada, principalmente, ao (i) aumento da condutividade específica do eletrólito, (ii) diminuição do potencial de equilíbrio da reação de oxidação da água (Eq. 5.1) e (iii) diminuição do sobrepotencial de redução do íon metálico (Eq. 4.3).



Imamura e Toguri (1994) demonstraram que a condutividade de eletrólitos sulfúricos é independente do pH na faixa de 1,3 a 3,5. Portanto, não é possível atribuir a diminuição da voltagem da célula à alteração da condutividade do eletrólito. Com relação à hipótese (ii), aplicando-se a equação de Nernst (Eq. 5.2) à reação de oxidação da água:

$$E = E^\circ - \left(\frac{2,303 R T}{n F} \right) \log Q \quad (5.2)$$

sendo E° o potencial padrão de redução (em V), R a constante universal dos gases ($1,987\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T a temperatura (em Kelvin), F a constante de Faraday ($23061\text{cal}\cdot\text{V}^{-1}$), n o número de elétrons envolvidos na reação (2), temos a 60°C e pressão atmosférica os seguintes potenciais termodinâmicos para essa reação, assumindo sistema ideal: E para pH 2 = $+1,068\text{V}$; E para pH 3 = $+1,002\text{V}$; e E para pH 4 = $+0,936\text{V}$. Portanto, como esperado, o potencial de equilíbrio da reação de oxidação da água diminuiu aproximadamente 66mV com a elevação de cada unidade de pH e, dessa forma, seria possível atribuir a diminuição da voltagem da célula às modificações na condição do

equilíbrio estabelecido no meio aquoso para a oxidação da água. Com relação à hipótese (iii), ou despolarização da reação de redução do íon Ni^{2+} , tal comportamento não foi observado por meio de medições eletroquímicas, como será discutido adiante.

A Fig. 5.2 indica ainda uma pequena diferença nas voltagens médias medidas para os dois substratos. Em geral, menores valores de voltagem foram medidos nos ensaios utilizando o catodo de titânio, quando comparados aos ensaios utilizando o catodo de aço inoxidável, o que pode justificar o menor consumo específico de energia relativo calculado para o substrato de titânio (Fig. 5.1).

A Figura 5.2 revela, também, uma ligeira queda, gradual, no valor medido da voltagem média da célula. Essa redução de voltagem ao longo dos ensaios pode ser atribuída ao aumento da concentração de prótons no eletrólito, formados a partir da oxidação da água no anodo (Eq. 5.1), causando assim um pequeno aumento da condutividade do eletrólito e, dessa forma, diminuição da voltagem. Outra possível hipótese para essa ligeira diminuição, progressiva, da voltagem média da célula seria uma diminuição do sobrepotencial catódico devido à deposição de níquel em superfícies morfológicamente modificadas, ou seja, deposição inicial em substrato polido seguida pela deposição em camadas de níquel.

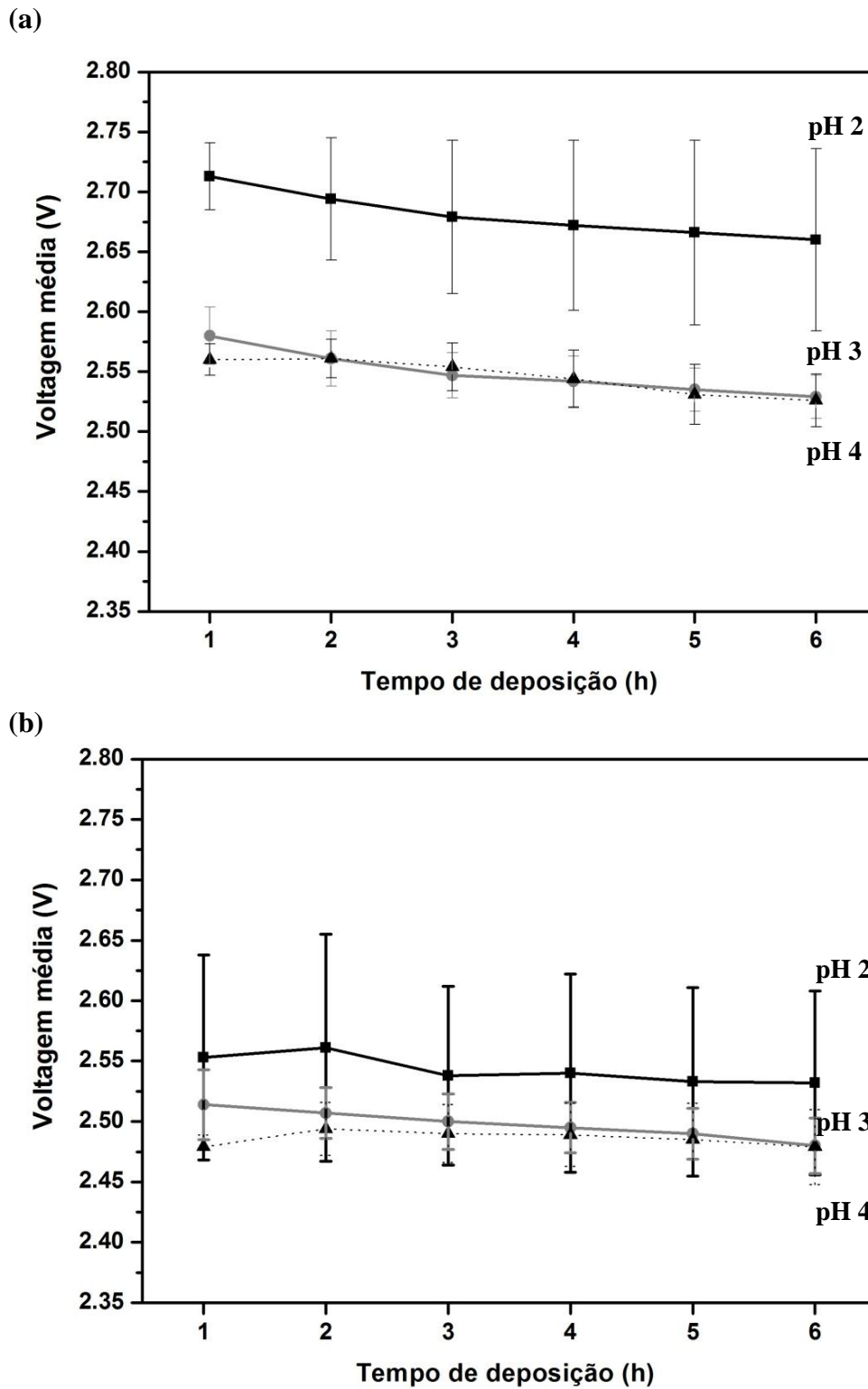


Figura 5.2: Variação da voltagem média da célula em função do tempo para diferentes valores de pH do eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1}\text{Ni}^{2+}$, 300A.m^{-2} , 60°C . Legenda: preto contínuo = pH 2; cinza = pH 3; preto tracejado = pH 4.

A qualidade dos depósitos de níquel mostrou-se dependente do pH do eletrólito em ambos os substratos, como pode ser observado na Figura 5.3. Os depósitos produzidos em pH 4 apresentaram um crescimento irregular (dendrítico) nas bordas e vários pites de hidrogênio distribuídos em toda a superfície. Também foram observados pites nos depósitos produzidos em pH 3, os quais, no entanto, apresentaram pouca irregularidade nas bordas. É estabelecido que as bolhas de hidrogênio presentes na superfície dos depósitos como resultado da redução de íon H^+ levam à formação e crescimento de pites na medida em que o depósito metálico se desenvolve no entorno da bolha (Gabe, 1997). Os depósitos obtidos em pH 2, por sua vez, apresentaram uma maior regularidade e poucos pites de hidrogênio na superfície. Essa menor quantidade de pites de hidrogênio em tais depósitos poderia ser atribuída à elevada taxa de evolução de hidrogênio, o que causaria uma rápida liberação das bolhas formadas na superfície do depósito. Um rápido e contínuo desprendimento de bolhas promoveria um fluxo ascendente na interface eletrodo-eletrólito, dificultando a difusão do íon Ni^{2+} . No entanto, ensaios adicionais de polarização linear (não apresentados aqui) demonstraram que a taxa de evolução de hidrogênio em pH 2 e 3 é praticamente semelhante e maior que em pH 4, o que não justifica as diferenças observadas na aparência superficial dos depósitos de níquel nessas condições. Dessa forma, ensaios adicionais são necessários para explicar as alterações relevantes na superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes valores de pH do eletrólito.

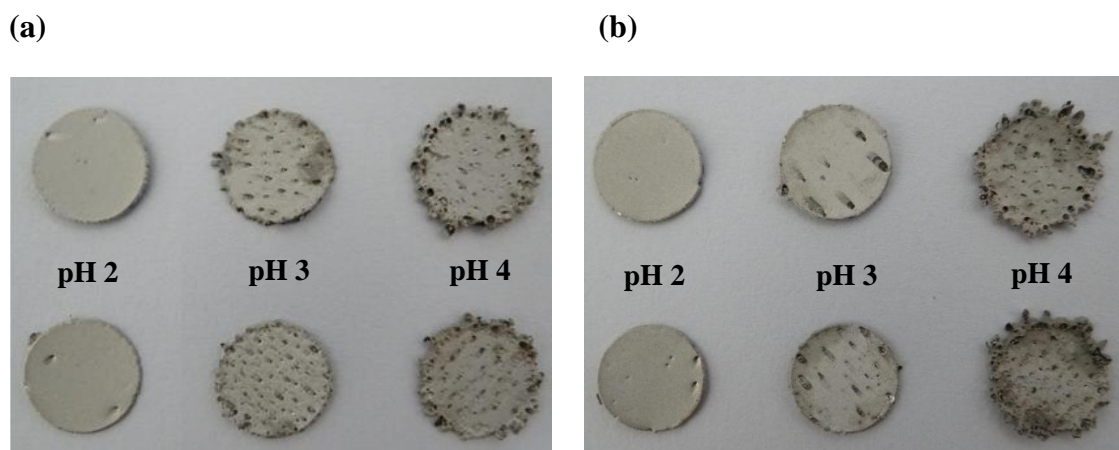


Figura 5.3: Efeito do pH no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos em catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.

Com base no aspecto visual dos depósitos de níquel e eficiência energética do processo de eletrorrecuperação (*i.e.* valores de eficiência de corrente e consumo específico de energia), o pH 3 do eletrólito foi considerado na presente investigação o mais adequado (não otimizado) para o processo e, dessa forma, este foi mantido constante na avaliação do efeito das demais variáveis operacionais. Na prática industrial, o pH do eletrólito é tipicamente mantido entre 3 e 4.

5.1.2. Efeito da concentração de níquel

A elevação da concentração de níquel no eletrólito na faixa 70-100g.L⁻¹ não afetou de maneira significativa a eficiência de corrente da eletrorrecuperação, para ambos os substratos, como apresentado na Figura 5.4. Observa-se que a eficiência de corrente aumentou aproximadamente 0,9 e 1,5 unidades percentuais com o aumento da concentração de 70g.L⁻¹ para 85g.L⁻¹ e de 70g.L⁻¹ para 100g.L⁻¹, respectivamente, nos ensaios com o eletrodo de aço inoxidável (Fig. 5.4a). Utilizando o eletrodo de titânio, o aumento da concentração de níquel não afetou de maneira significativa a eficiência de corrente do processo (Fig. 5.4b). Não foi observada uma diferença significativa entre os valores de eficiência de corrente calculados para os dois substratos. Embora a taxa de redução de Ni²⁺ seja proporcional à sua concentração no eletrólito, a variação da concentração na faixa investigada e para as condições fixadas (*i.e.* 300A.m⁻² e pH 3) não resultou em efeito significativo na eficiência de corrente do processo.

O efeito da concentração de íons níquel no eletrólito também foi avaliado por Holm e O'Keefe (2000a) e Kittelty e Nicol (2001) com menor densidade de corrente aplicada (200A.m⁻²) e na presença de íons sódio e ácido bórico no eletrólito. Nos trabalhos de Holm e O'Keefe (2000a), o eletrólito (pH 2,5; 40°C) continha 40-60g.L⁻¹ de Ni²⁺, 150g.L⁻¹ de Na₂SO₄ e 10g.L⁻¹ de H₃BO₃. Utilizando catodo de aço inoxidável, os autores observaram um aumento da eficiência de corrente de 86 para 91% com o aumento da concentração de íons níquel de 40 para 60g.L⁻¹. Nos trabalhos de Kittelty e Nicol (2001), o eletrólito (pH 3; 60°C) continha 45-105g.L⁻¹ de Ni²⁺, 80g.L⁻¹ de Na₂SO₄ e 4g.L⁻¹ de H₃BO₃. Utilizando catodo de titânio, os autores observaram que a eficiência de corrente permaneceu praticamente constante com o aumento da concentração de íons níquel de 45 para 105g.L⁻¹.

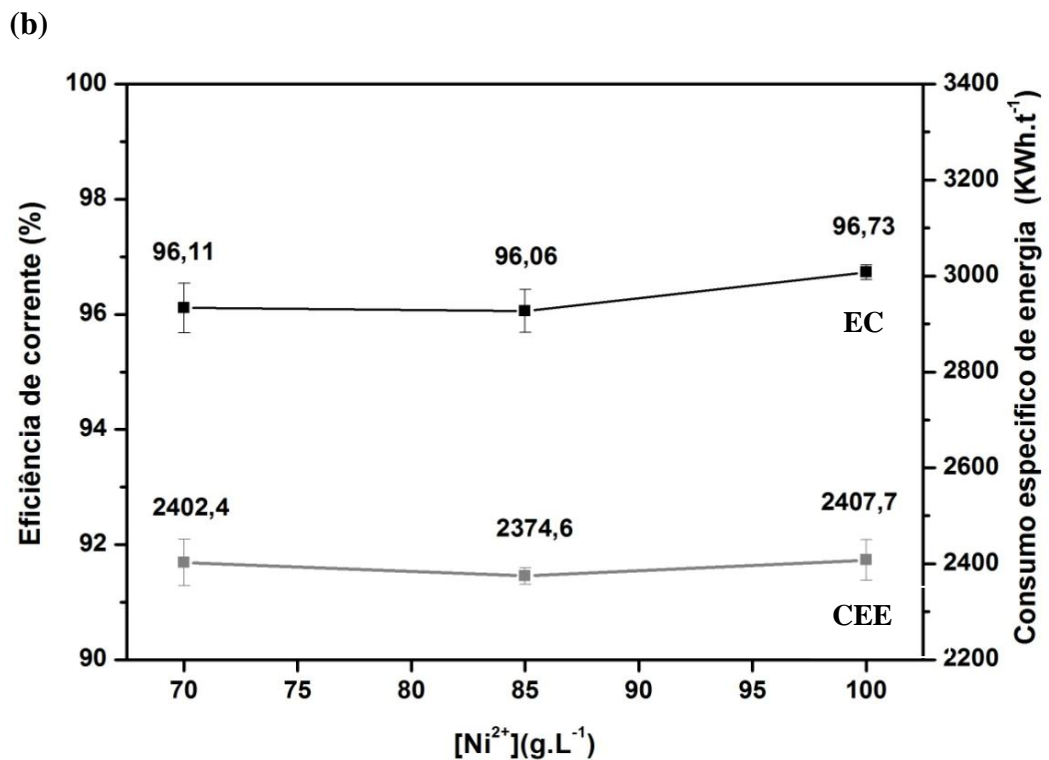
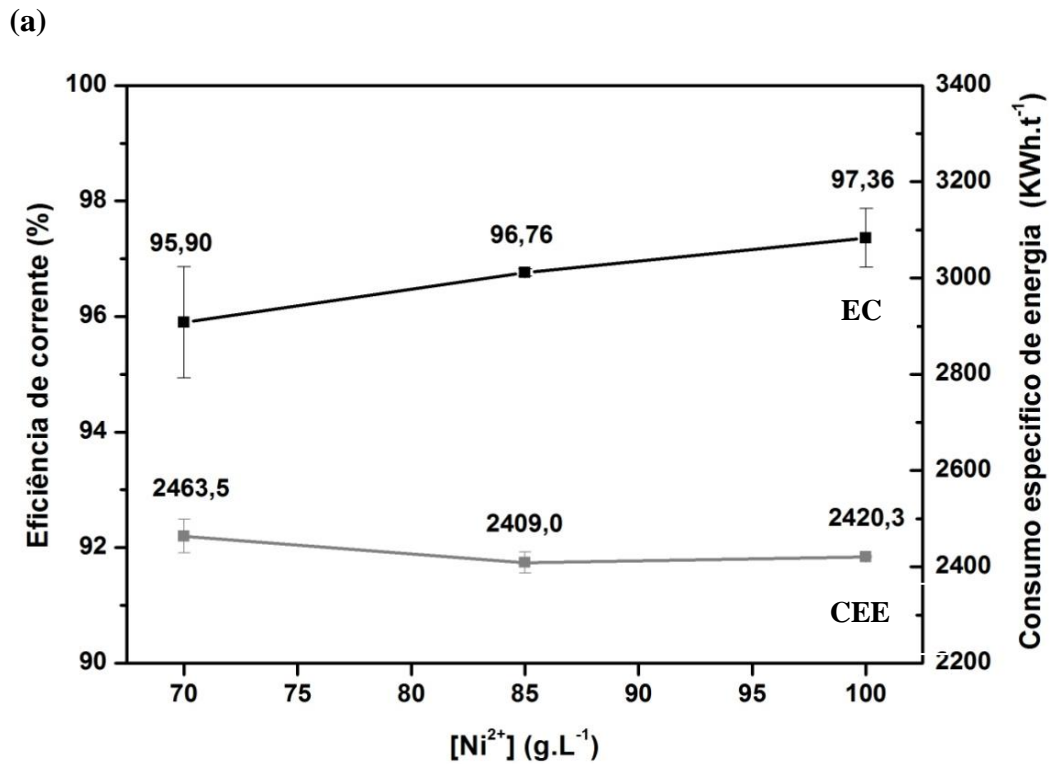


Figura 5.4: Efeito da concentração de níquel na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: pH 3, 300A.m⁻², 60°C, 6h.

Com relação às medições de voltagem da célula (relativas ao anodo de Pt), a Figura 5.5 indica que a voltagem média não foi alterada de maneira significativa, para ambos os substratos, quando a concentração de Ni^{2+} no eletrólito foi elevada. Esse comportamento pode explicar as variações insignificantes observadas no consumo específico de energia com o aumento dessa variável (Fig. 5.4). Também não foi observada uma diferença relevante entre os valores de voltagem medidos para os dois substratos. Imamura e Toguri (1994) demonstraram que, em eletrólitos sulfúricos, a condutividade aumenta suavemente com a elevação da concentração de níquel na faixa de concentração avaliada na presente investigação, o que causaria uma ligeira diminuição da voltagem da célula. O aumento da concentração de níquel também resultaria em uma pequena diminuição da voltagem da célula, uma vez que o potencial de equilíbrio da reação de redução do íon Ni^{2+} aumenta ligeiramente, conforme calculado a partir da equação de Nernst (Eq. 5.2) a 60°C , assumindo sistema ideal: E para $70\text{g.L}^{-1} = -0,228\text{V}$; E para $85\text{g.L}^{-1} = -0,225\text{V}$; e E para $100\text{g.L}^{-1} = -0,223\text{V}$. Embora a natureza do substrato não tenha sido considerada neste cálculo, o que está além do âmbito desta investigação, observa-se que o valor termodinâmico aumenta cerca de 3mV quando a concentração de níquel aumenta em 15g.L^{-1} . No entanto, essa tendência de diminuição da voltagem não foi claramente observada. Os desvios abrangem todos os valores medidos, sendo difícil explicar o efeito desta variável.

O aumento da concentração de níquel no eletrólito também parece ter afetado positivamente a qualidade dos depósitos, como apresentado na Figura 5.6. Observa-se que a 70g.L^{-1} , os depósitos apresentaram crescimento irregular nas bordas e maior quantidade de pites na superfície. O aumento da concentração de níquel no eletrólito favoreceu a produção de depósitos com bordas relativamente mais regulares e menor quantidade de pites na superfície. A superfície dos depósitos produzidos em catodo de titânio é aparentemente mais suave que a superfície dos depósitos produzidos em catodo de aço inoxidável, nas mesmas condições de operação.

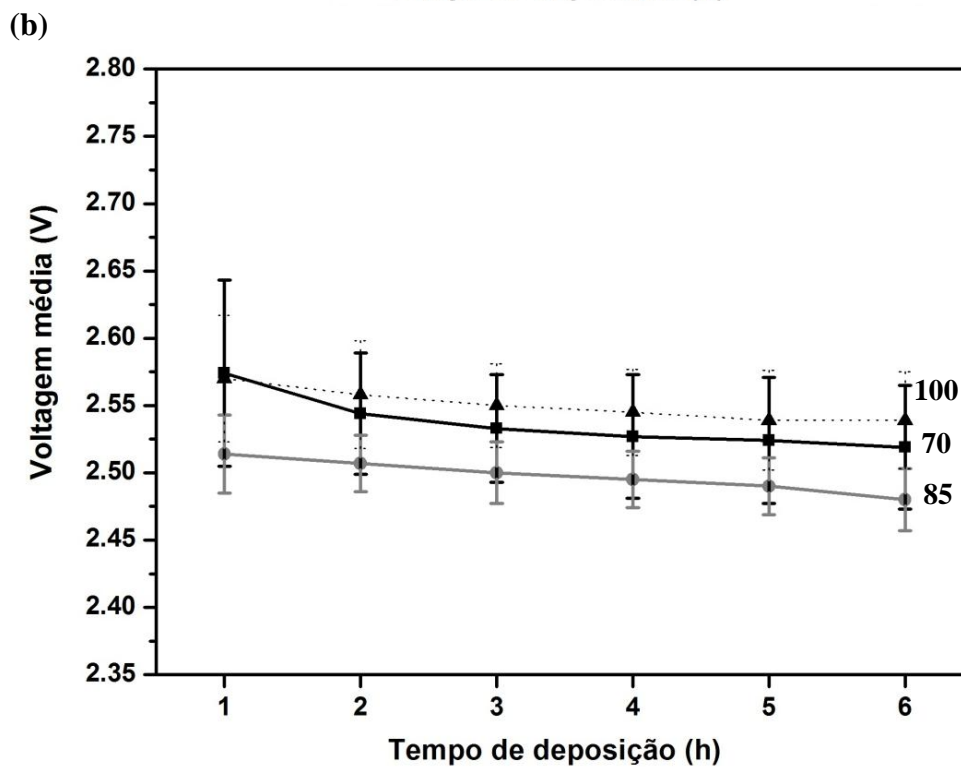
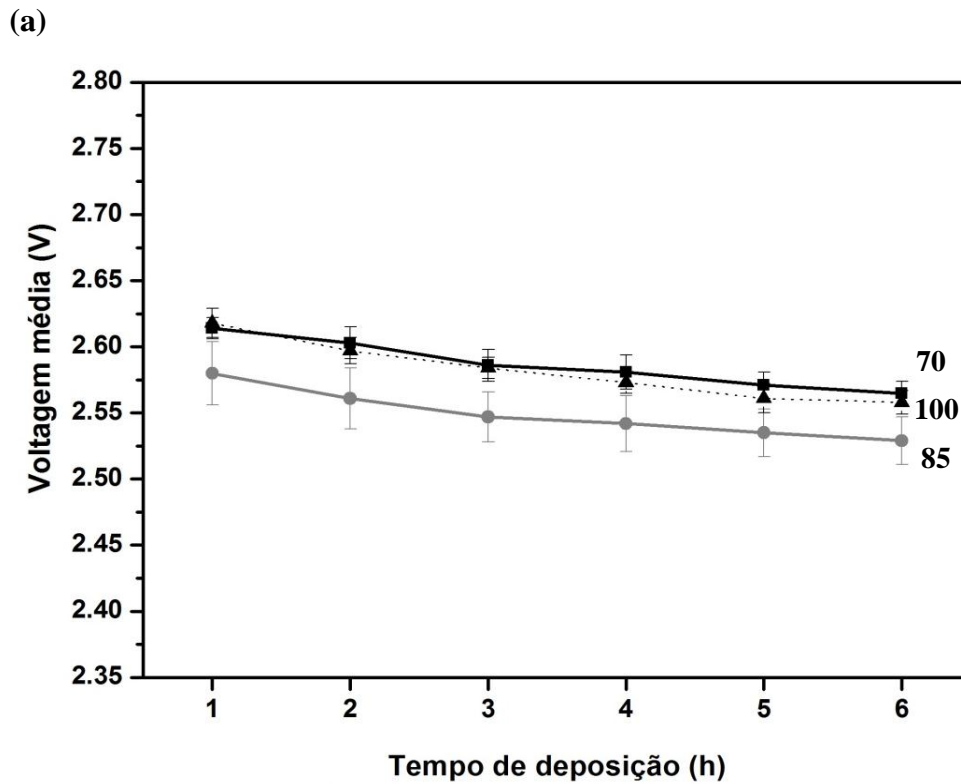


Figura 5.5: Variação da voltagem média da célula em função do tempo para diferentes concentrações de níquel no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: pH 3, 300A.m⁻², 60°C. Legenda: preto contínuo = 70g.L⁻¹ Ni²⁺; cinza = 85g.L⁻¹ Ni²⁺; preto tracejado = 100g.L⁻¹ Ni²⁺.

O aspecto apresentado para os depósitos metálicos na menor concentração de níquel, 70g.L^{-1} , *i.e.* maior quantidade de pites de hidrogênio, pode estar associado ao maior intervalo em que as bolhas de hidrogênio permanecem aderidas à superfície do depósito, possivelmente devido às características da camada de difusão em tal condição, hipótese não investigada em detalhes.

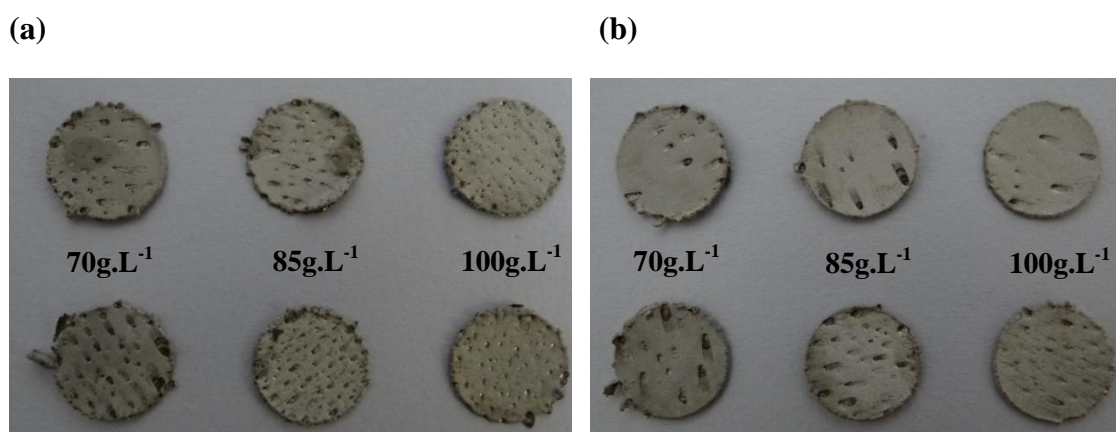


Figura 5.6: Efeito da concentração de níquel no aspecto visual dos depósitos produzidos em catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.

Com base no aspecto visual dos depósitos de níquel e eficiência energética do processo de eletrorrecuperação, a concentração de Ni^{2+} de 85g.L^{-1} foi considerada na presente investigação a mais adequada (não otimizada) para o processo e, dessa forma, esta foi mantida constante na avaliação do efeito das demais variáveis operacionais. Na prática industrial, a concentração de Ni^{2+} no eletrólito tipicamente varia entre 80 e 85g.L^{-1} .

5.1.3. Efeito da densidade de corrente

A Figura 5.7 apresenta o efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente e consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel. Observa-se que o aumento da densidade de corrente na faixa $200\text{-}400\text{A.m}^{-2}$ não causou efeito significativo na eficiência de corrente do processo, independentemente do substrato utilizado. Os valores de eficiência de corrente calculados para os dois substratos podem ser considerados semelhantes. É bem estabelecido que o aumento da densidade de corrente (ou o aumento do sobrepotencial catódico) favorece a taxa de nucleação e crescimento de metais (Bockris, 2000), o que pode ter influência na eficiência de corrente do processo. No entanto, o

comportamento exibido no presente trabalho quando a densidade de corrente aplicada aumentou na faixa de 200-400A.m⁻² indica que a taxa de deposição dos íons Ni²⁺ não sofreu alteração. O efeito da densidade de corrente foi avaliado por Kittelty e Nicol (2000) para um tempo de deposição de 24h em célula com fluxo contínuo de eletrólito. O eletrólito (pH 3, 60°C) era composto de 75g.L⁻¹ de Ni²⁺, 80g.L⁻¹ de Na₂SO₄ e 4g.L⁻¹ de H₃BO₃. Utilizando catodo de titânio, a eficiência de corrente diminuiu de 97,5 para 93,5% com o aumento da densidade de corrente de 170 para 280A.m⁻².

Com relação às medições de voltagem da célula (relativas ao anodo de Pt), observa-se pela Figura 5.8 que a voltagem média aumentou significativamente com a elevação da densidade de corrente na faixa 200-400A.m⁻², para ambos os substratos. Este resultado explica o aumento observado para o consumo específico de energia, apesar da variação insignificante da eficiência de corrente do processo (Fig. 5.7). Utilizando catodo de aço inoxidável, o consumo específico de energia aumentou aproximadamente 6 e 10% com o aumento da densidade de corrente de 200 para 300A.m⁻² e de 200 para 400A.m⁻², respectivamente (Fig 5.7a). Utilizando catodo de titânio, o consumo específico de energia aumentou aproximadamente 5 e 11% com o aumento da densidade de corrente de 200 para 300A.m⁻² e de 200 para 400A.m⁻², respectivamente (Fig 5.7b).

Mantendo-se constantes as características do eletrólito, *i.e.* pH e concentração de Ni²⁺, bem como a configuração da célula, o aumento da voltagem da célula poderia estar associado, principalmente, ao (i) aumento da queda ôhmica, devido à relação direta de proporcionalidade com a corrente elétrica aplicada (último termo da equação 4.3), (ii) aumento do sobrepotencial de redução do íon metálico e (iii) aumento do sobrepotencial de oxidação da água.

Tendo em vista uma cinética favorável de oxidação da água na superfície da platina (anodo da célula), as hipóteses (i) e (ii) possivelmente explicam o comportamento observado na presente investigação. A partir da equação de Tafel,

$$\eta_c = \frac{2,303 R T}{(1 - \alpha)nF} \left(\log \frac{i_0}{i_c} \right) \quad (5.3)$$

sendo R a constante universal dos gases ($1,987\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T a temperatura (em Kelvin), F a constante de Faraday ($23061\text{cal}\cdot\text{V}^{-1}$), n o número de elétrons envolvidos na reação (2), α o fator de simetria (0,5), i_0 a densidade de corrente de troca ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) e i_c a densidade de corrente aplicada na célula de eletrorrecuperação ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$), pode-se estimar um valor aproximado para o sobrepotencial catódico a 60°C . Utilizando uma densidade de corrente de troca igual a $2\times 10^{-5}\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, obtida experimentalmente a 25°C em eletrólito contendo $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ni^{2+} (Nicol, 2007), os seguintes sobrepotenciais foram obtidos: η_c para $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2} = -0,463\text{V}$; η_c para $300\text{A}\cdot\text{m}^{-2} = -0,474\text{V}$; e η_c para $400\text{A}\cdot\text{m}^{-2} = -0,483\text{V}$. Assim, observa-se que o aumento da densidade de corrente aplicada na célula causa um aumento do sobrepotencial catódico, em módulo, a 60°C , o que poderia explicar as tendências observadas nesta investigação com relação aos valores medidos de voltagem. Ainda, assumindo que o valor de i_0 a 60°C é ligeiramente maior que o valor utilizado para os cálculos, determinado a 25°C , a expectativa é a de que maiores valores de η_c seriam obtidos, contribuindo ainda mais para o aumento da voltagem da célula. Por fim, observa-se que as voltagens médias medidas para a célula com o catodo de titânio são ligeiramente inferiores às medidas quando o catodo de aço inoxidável foi utilizado (Fig. 5.8), efeito não relevante no cálculo do consumo específico de energia (Fig. 5.7).

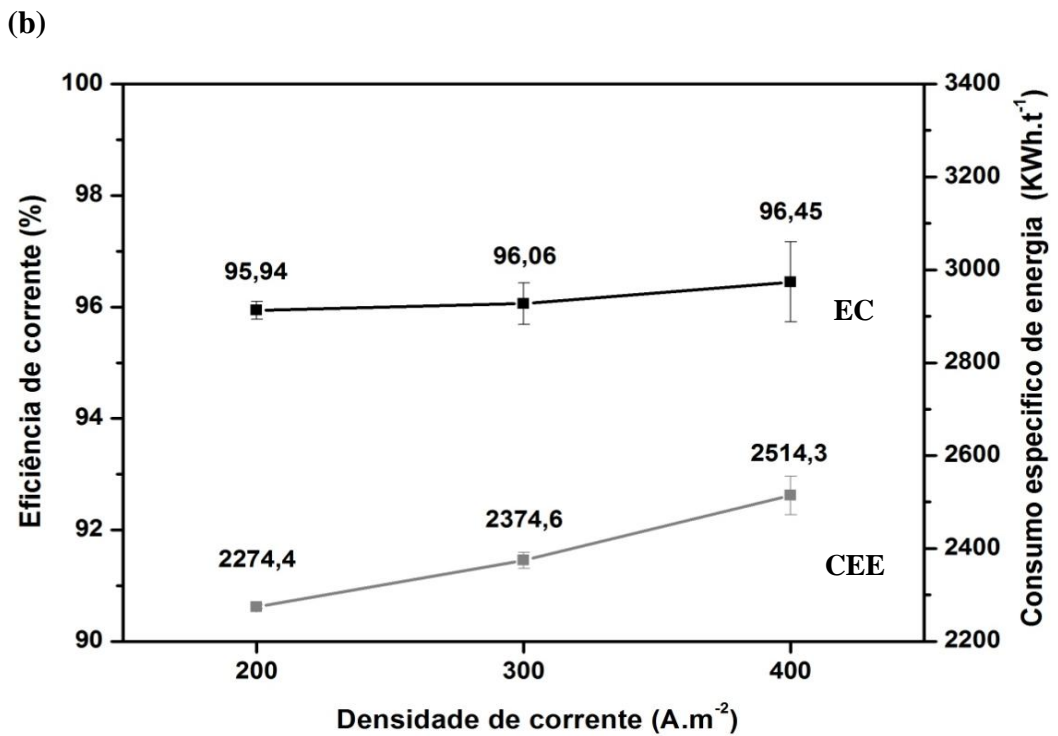
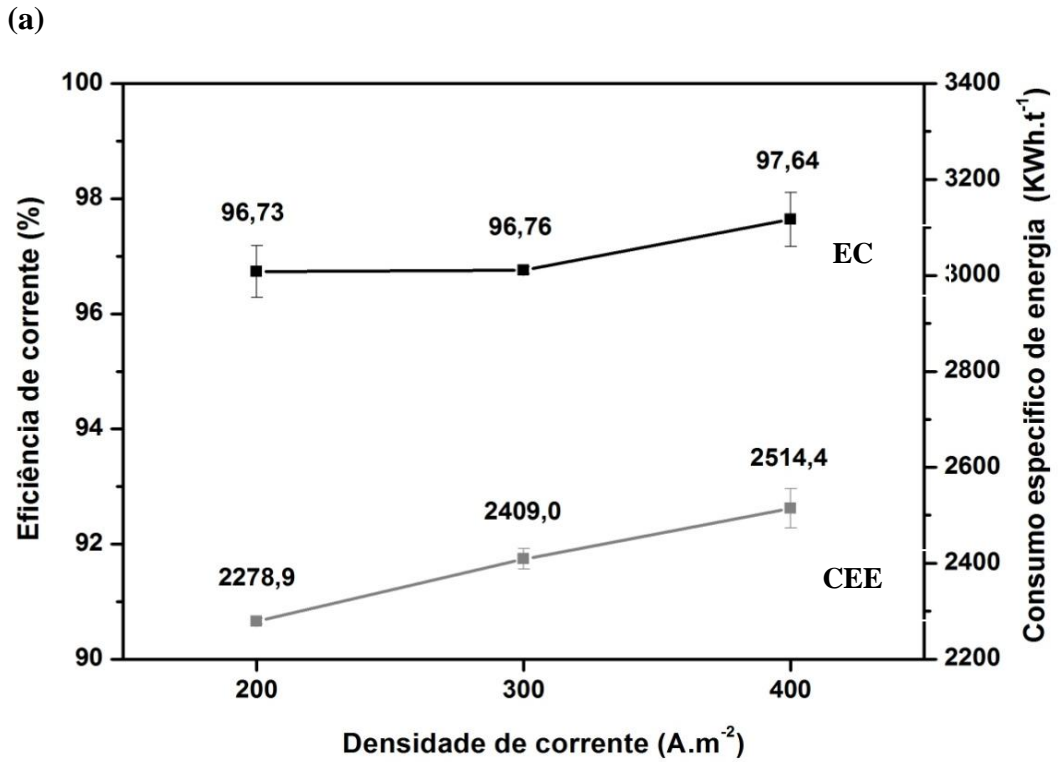


Figura 5.7: Efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85g.L^{-1} Ni^{2+}$, pH 3, $60^{\circ}C$, 6h.

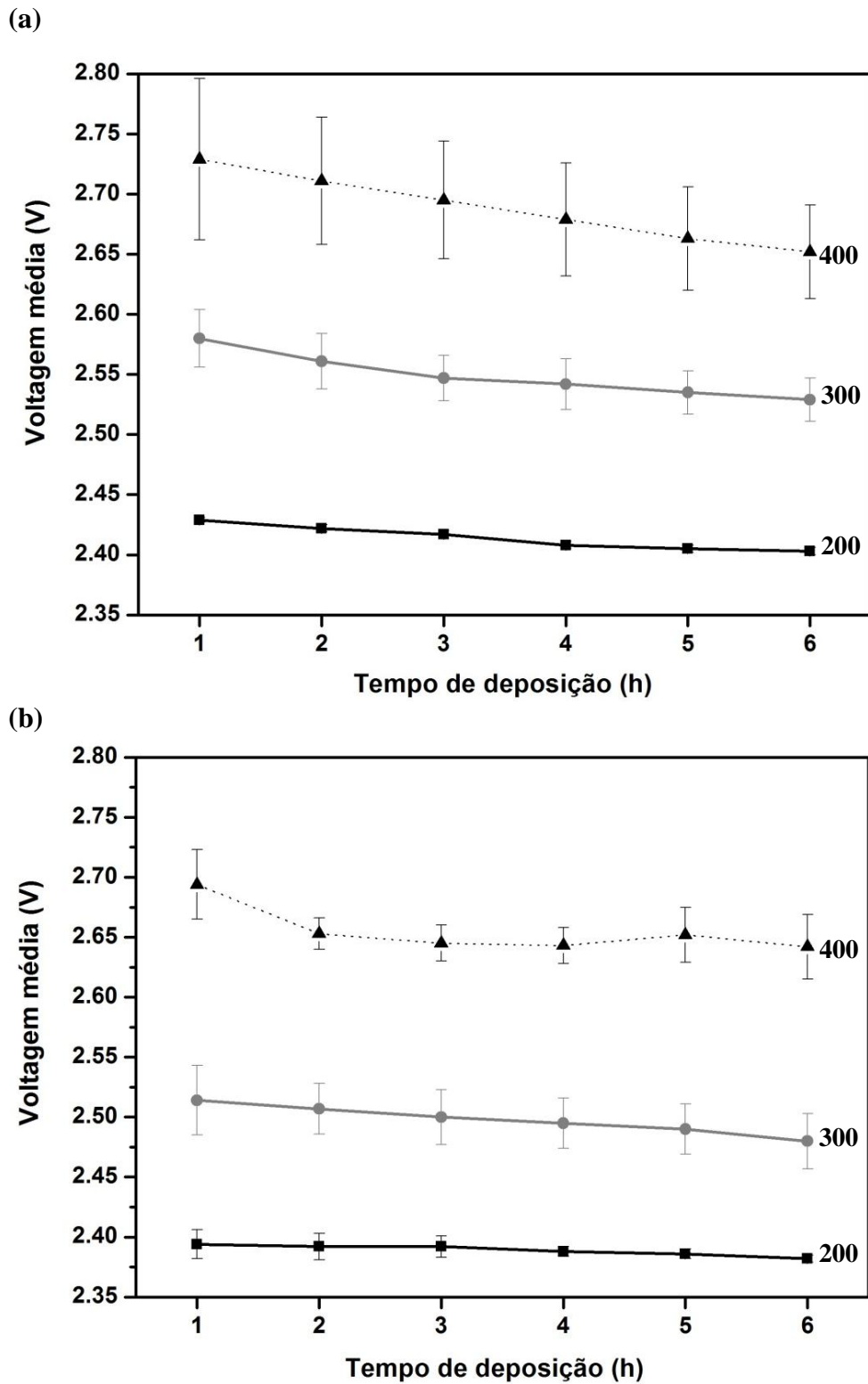


Figura 5.8: Variação da voltagem média da célula em função do tempo para diferentes densidades de corrente utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316 L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: 85g.L⁻¹ Ni²⁺, pH 3, 60°C. Legenda: preto contínuo = 200A.m⁻²; cinza = 300A.m⁻²; preto tracejado = 400A.m⁻².

O aumento da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorecuperação parece não ter afetado significativamente a qualidade dos depósitos de níquel, como apresentado na Figura 5.9. Observa-se a formação característica de pites de hidrogênio na superfície dos depósitos produzidos nas três condições, independentemente do tipo de substrato. Entretanto, os depósitos produzidos em catodo de titânio são aparentemente mais suaves que os produzidos em catodo de aço inoxidável, nas mesmas condições operacionais.

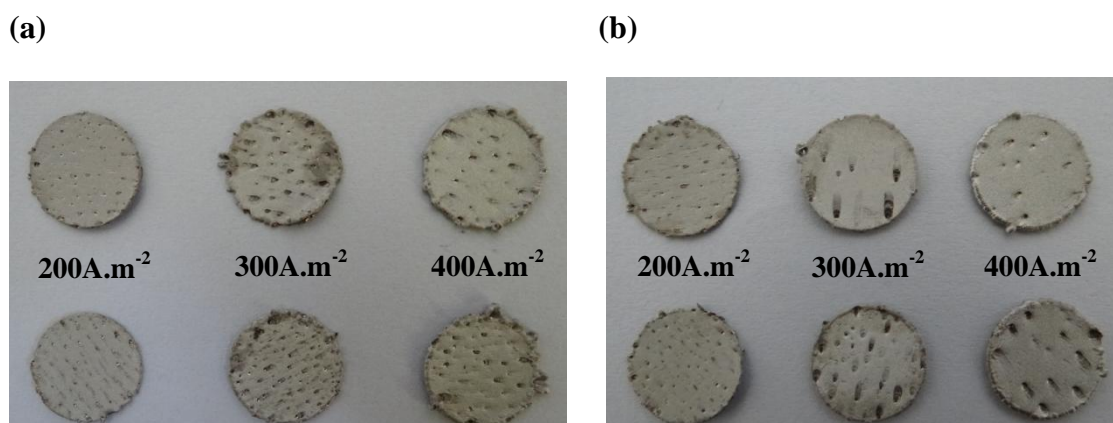


Figura 5.9: Efeito da densidade de corrente no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos utilizando catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.

Uma vez que o aspecto visual dos depósitos de níquel não permitiu a identificação de uma melhor condição para a produção desse metal e sendo as eficiências de corrente obtidas para as diferentes densidades de corrente bastante semelhantes, a densidade de corrente de 300A.m⁻² foi mantida constante na avaliação do efeito das demais variáveis operacionais, tendo em vista os valores praticados na indústria, onde a densidade de corrente tipicamente varia entre 250 e 350A.m⁻².

5.1.4. Efeito da presença de íons sódio

A Figura 5.10 apresenta o efeito da adição de 50g.L⁻¹ de íon Na⁺ ao eletrólito na eficiência de corrente e consumo específico de energia da eletrorecuperação de níquel. É possível observar uma pequena diminuição da eficiência de corrente do processo, sendo esse efeito mais pronunciado quando o catodo de aço inoxidável foi utilizado. O efeito dos íons sódio foi avaliado por Kittelty e Nicol (2000) para um maior tempo de deposição (24h) e menor densidade de corrente aplicada (200A.m⁻²). O eletrólito (pH 3, 60°C) era composto de

75g.L⁻¹ de Ni²⁺ e 4g.L⁻¹ de H₃BO₃. Utilizando catodo de titânio, a eficiência de corrente diminuiu de 95,5 para 92% com o aumento da concentração de Na⁺ de 0 para aproximadamente 51,8g.L⁻¹. Imamura e Toguri (1994) demonstraram que a viscosidade do eletrólito sulfúrico aumenta ligeiramente à medida que a concentração de íons sódio aumenta. A viscosidade de um eletrólito contendo 80g.L⁻¹ de Ni²⁺, a 40°C, aumentou de 1,55cp para 2,36cp com a adição de 40g.L⁻¹ de Na⁺ à solução eletrolítica. Assim, o aumento da viscosidade da camada de fluido na interface reacional possivelmente diminuiu a transferência de massa do íon Ni²⁺ para a superfície do catodo. As medições eletroquímicas apresentadas mais adiante neste trabalho demonstraram que a presença de íons sódio no eletrólito provocou um ligeiro aumento do sobrepotencial catódico (polarização), o que confirma essa diminuição na taxa de redução do níquel. A inibição da redução do níquel na presença de íons sódio pode também justificar a diminuição da eficiência de corrente observada.

Com relação às medições de voltagem da célula (relativas ao anodo de Pt), a Figura 5.11 indica que a voltagem média diminuiu significativamente com a adição de Na⁺ ao eletrólito, para ambos os substratos. A voltagem média diminuiu cerca de 150 e 100mV para as células com catodo de aço inoxidável e catodo de titânio, respectivamente. Esse resultado pode explicar a pequena diminuição do consumo específico de energia no processo (Fig. 5.10). O consumo específico de energia diminuiu aproximadamente 4 e 3% na presença de 50g.L⁻¹ de Na⁺ no eletrólito, utilizando catodo de aço inoxidável e titânio, respectivamente. Mantendo-se constante as outras características do eletrólito (*i.e.* pH e concentração de níquel) e a densidade de corrente aplicada, a diminuição da voltagem da célula poderia estar associada, principalmente, ao (i) aumento da condutividade do eletrólito e (ii) diminuição do sobrepotencial de redução do íon metálico (Eq. 4.3). As medições eletroquímicas realizadas na presente investigação, as quais serão discutidas adiante, indicaram que a adição de Na⁺ ao eletrólito causou uma pequena polarização catódica, ou seja, um pequeno aumento do sobrepotencial de redução do íon metálico. Assim, a diminuição da voltagem da célula não pode ser atribuída aos efeitos na reação eletroquímica, hipótese (ii). No entanto, o aumento da condutividade específica do eletrólito com o aumento da concentração de Na⁺ demonstrado por Imamura e Toguri (1994), por sua vez, pode justificar a diminuição significativa da voltagem média da célula.

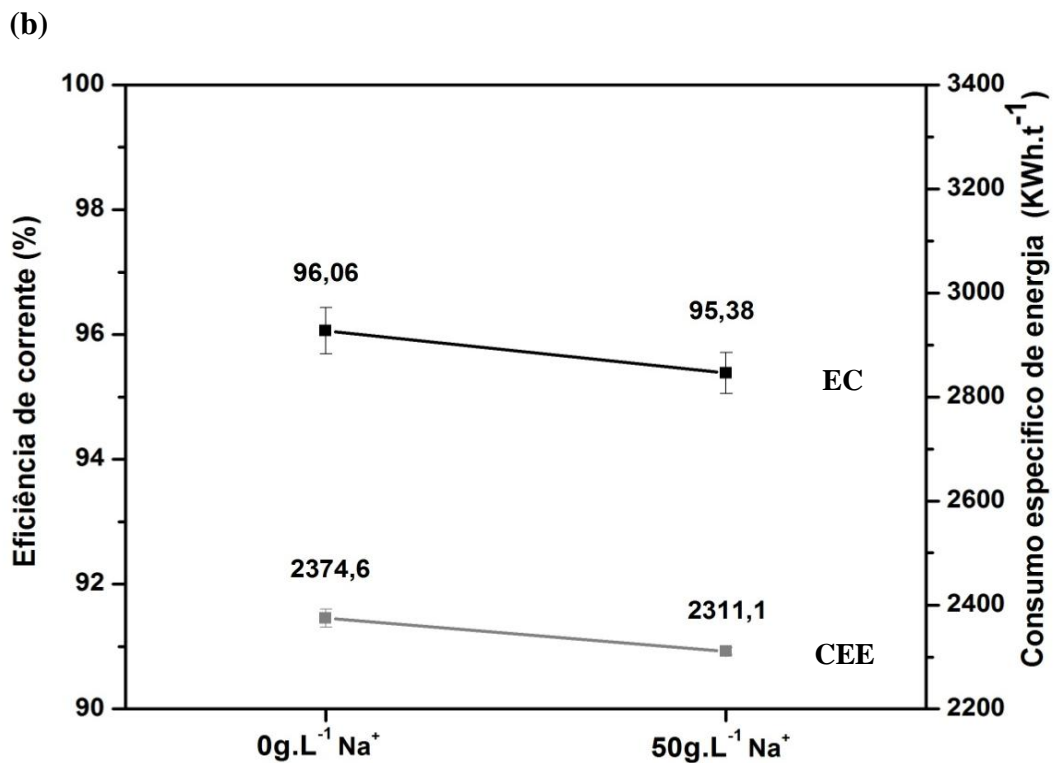
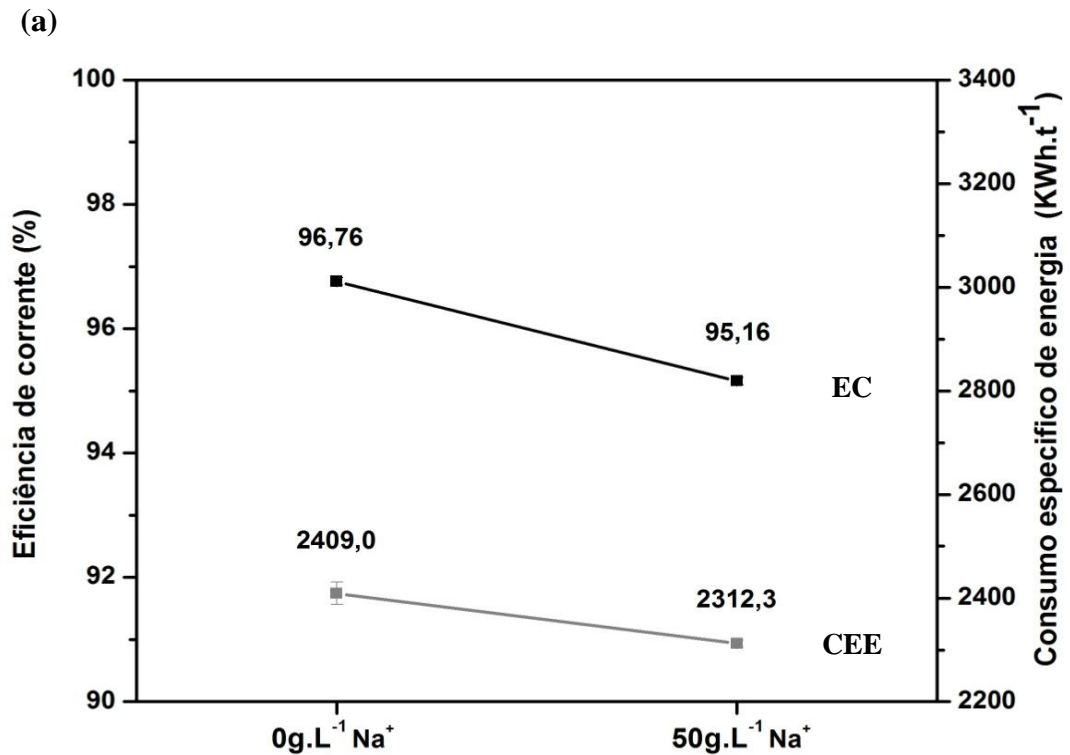
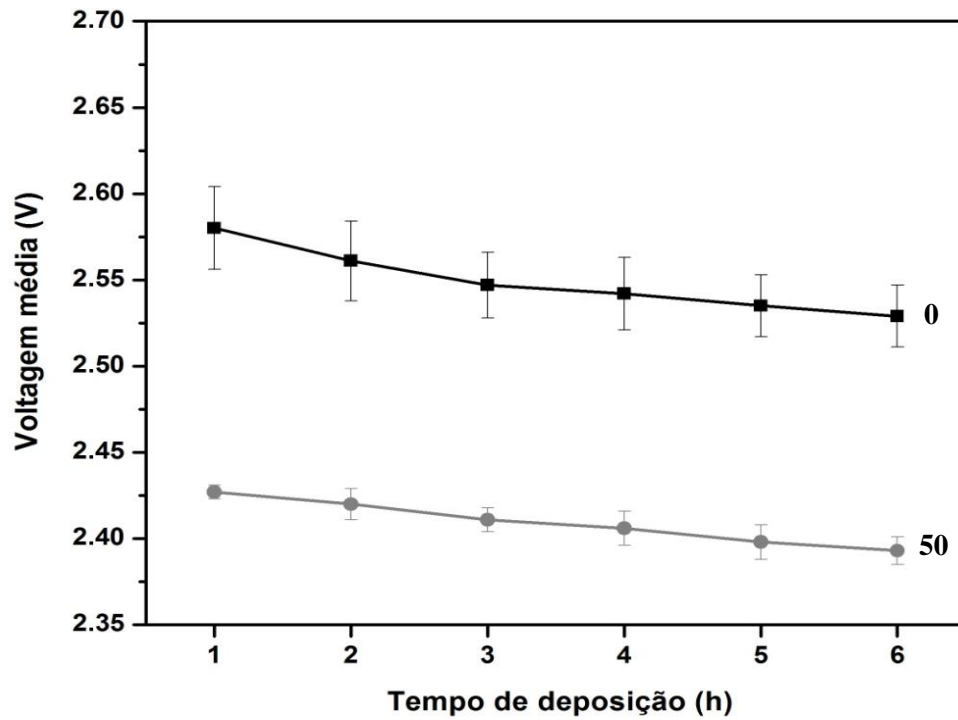


Figura 5.10: Efeito da presença de íons sódio no eletrólito na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

(a)



(b)

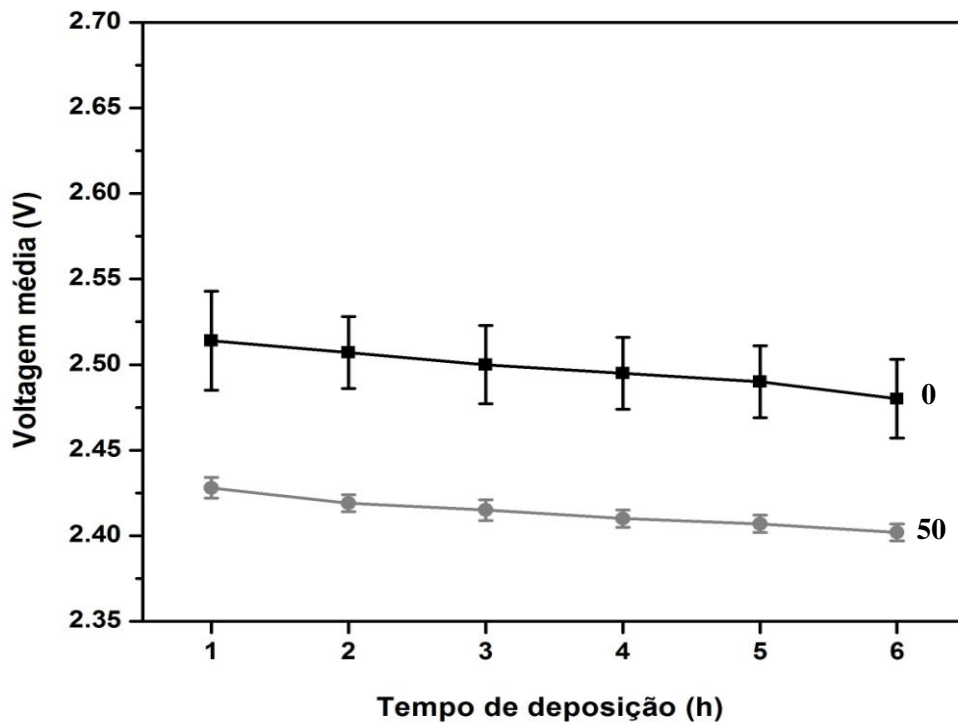


Figura 5.11: Variação da voltagem média da célula em função do tempo de acordo com a ausência ou presença de íons sódio no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1}\text{Ni}^{2+}$, pH 3, 60°C .

Legenda: linhas pretas = $0\text{g.L}^{-1}\text{Na}^{+}$; linhas cinzas = $50\text{g.L}^{-1}\text{Na}^{+}$.

A Figura 5.12 apresenta imagens dos depósitos de níquel produzidos na presença e ausência de íon Na^+ no eletrólito, em ambos os substratos. Observa-se que a adição de Na^+ ao eletrólito causou um efeito aparentemente positivo na qualidade dos depósitos, independentemente do tipo de catodo utilizado. A superfície do depósito apresentou-se mais suave e com uma menor quantidade de pites de hidrogênio. Tal aspecto observado para os depósitos metálicos pode estar associado ao impedimento causado pela presença do íon Na^+ na interface reacional, assim dificultando a transferência de massa, tanto dos prótons quanto do íon Ni^{2+} , em direção ao catodo. Enquanto o efeito na difusão do íon H^+ levaria à formação de um depósito mais suave, com menor quantidade de pites, o efeito na difusão do íon Ni^{2+} levaria a uma diminuição da eficiência de corrente do processo, como verificado experimentalmente.

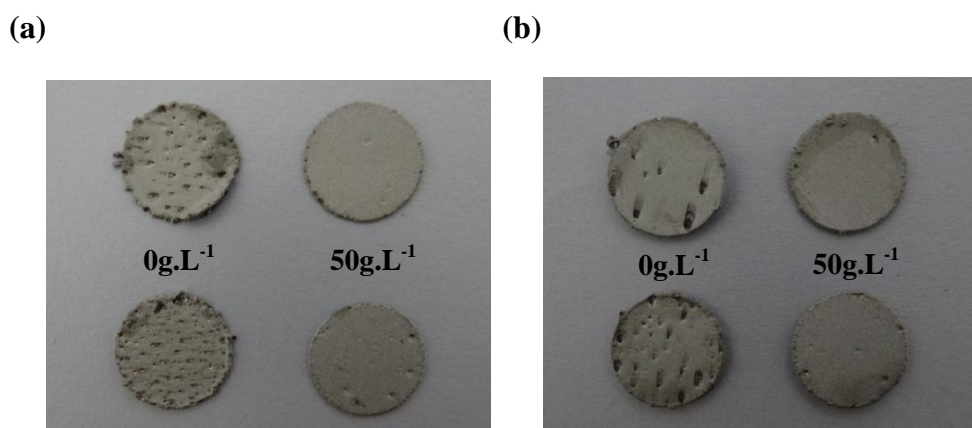
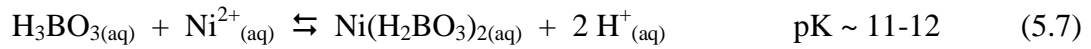
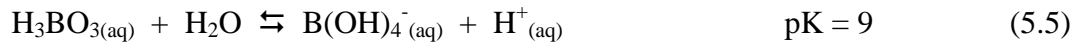


Figura 5.12: Efeito da presença de íons sódio no eletrólito no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos em catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.

5.1.5. Efeito da adição de ácido bórico

A Figura 5.13 revela que a adição de 8g.L^{-1} de H_3BO_3 ao eletrólito (pH 3) não causou um efeito significativo na eficiência de corrente do processo, independentemente do tipo de substrato utilizado. A média dos valores medidos permaneceu praticamente constante, dentro do erro experimental. O ácido bórico é comumente utilizado como tampão para a manutenção do pH do eletrólito na região interfacial, com base nas constantes termodinâmicas das equações envolvidas (Equações 5.5-5.7) (Tilak *et al.*, 1977).



O ácido bórico atua em condições localizadas de pH elevado, devido a uma alta taxa de evolução de hidrogênio, prevenindo a formação de hidróxido de níquel na superfície do catodo, o que é prejudicial à formação do depósito metálico e, assim, à qualidade do produto final. Devido à pequena área superficial de deposição adotada neste trabalho, não é esperado um aumento considerável do pH na interface reacional e, dessa forma, não foi possível observar uma atuação relevante do ácido bórico no processo de eletrorecuperação do níquel.

Com relação às medições de voltagem da célula (relativas ao anodo de Pt), a Figura 5.14 indica que a voltagem média diminuiu com a adição de H_3BO_3 ao eletrólito, principalmente quando o catodo de aço inoxidável foi utilizado. A voltagem média diminuiu cerca de 100 e 50mV para as células com o catodo de aço inoxidável e titânio, respectivamente. Esse comportamento pode explicar a pequena diminuição do consumo específico de energia (Fig. 5.13). Utilizando catodos de aço inoxidável e titânio, o consumo específico de energia diminuiu aproximadamente 3,5 e 2%, respectivamente, com a adição de 8g.L^{-1} de H_3BO_3 ao eletrólito. Mantendo-se constante as outras características do eletrólito (*i.e.* pH e concentração de níquel) e densidade de corrente aplicada, a diminuição da voltagem da célula poderia estar associada, principalmente, ao (i) aumento da condutividade do eletrólito e (ii) diminuição do sobrepotencial de redução do íon metálico. É bem estabelecido que para eletrólitos sulfúricos, a condutividade geralmente aumenta com o aumento da concentração de H_3BO_3 no eletrólito (Imamura e Toguri, 1994), o que poderia justificar o comportamento observado. Com relação à hipótese (ii), medições eletroquímicas discutidas adiante indicaram que a adição de H_3BO_3 ao eletrólito aumenta o sobrepotencial de redução do íon Ni^{2+} , o que não pode ser utilizado para discutir a diminuição da voltagem da célula na presença deste aditivo.

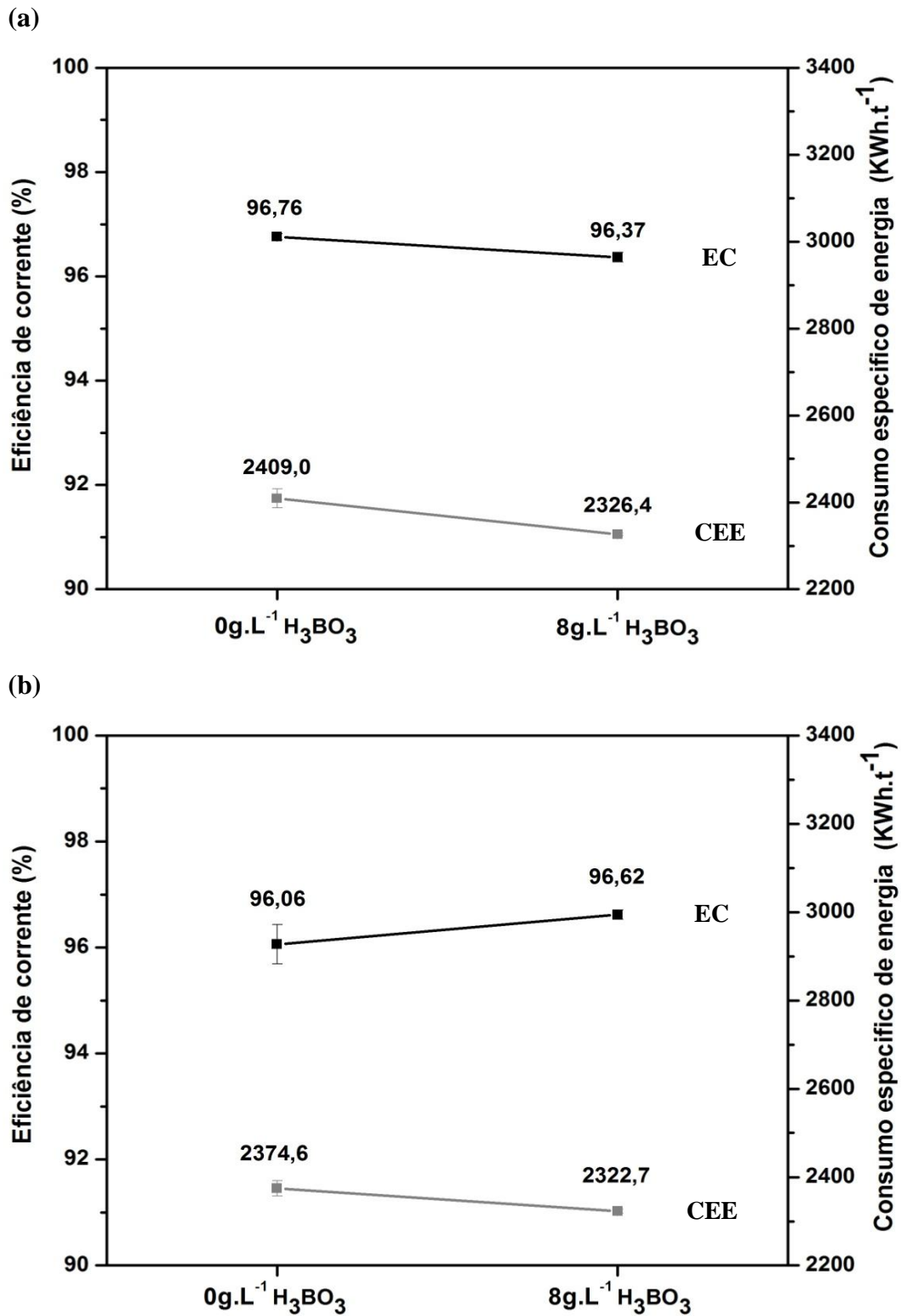
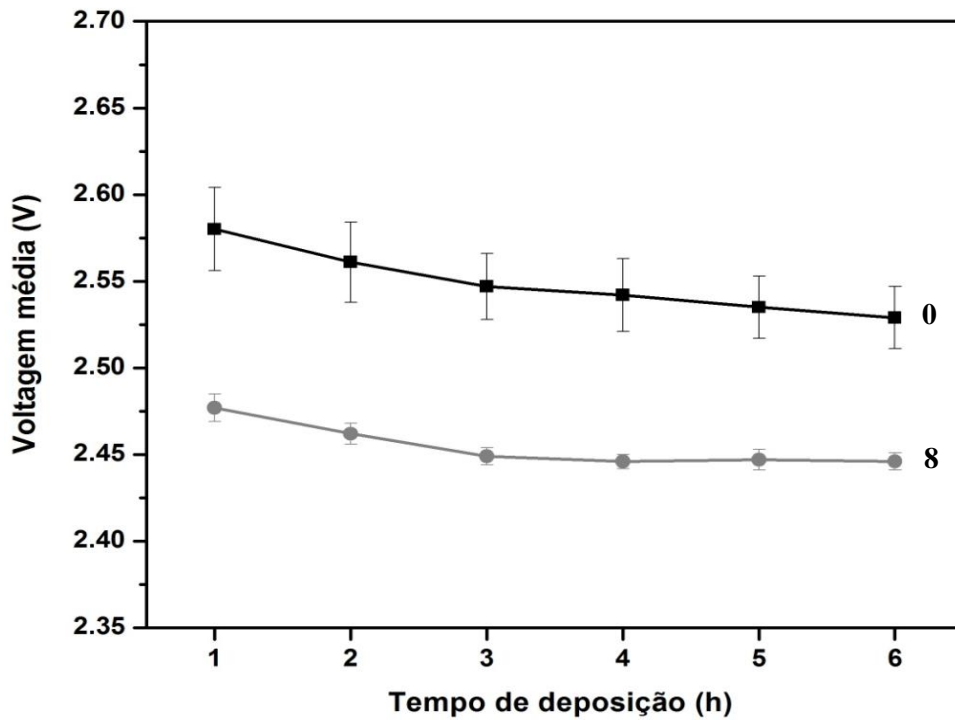


Figura 5.13: Efeito da presença de ácido bórico no eletrólito na eficiência de corrente e no consumo específico de energia na eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.

Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

(a)



(b)

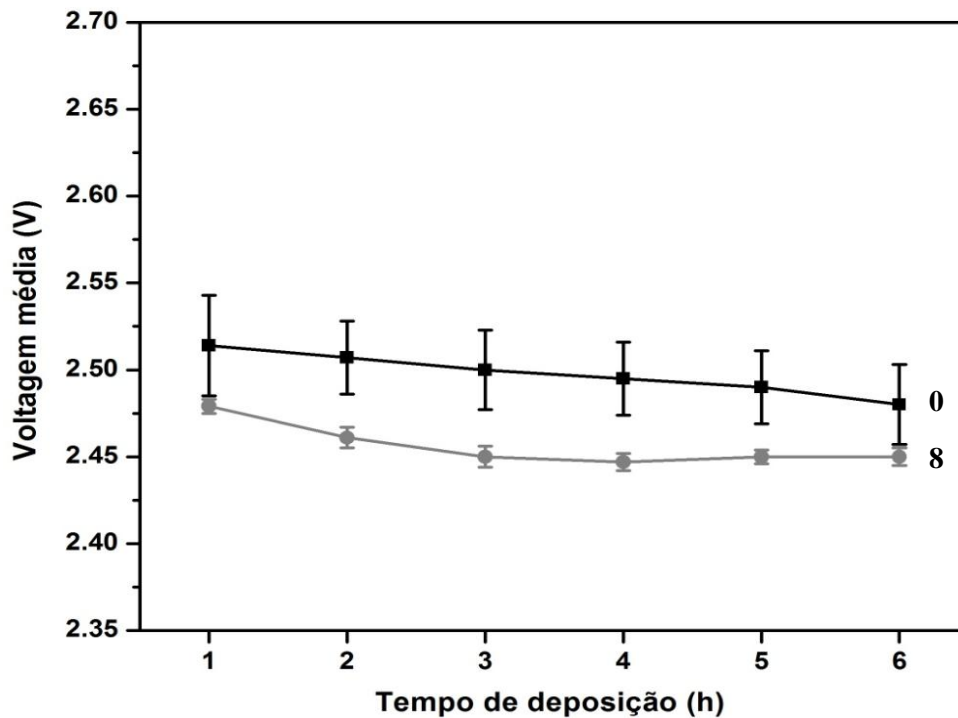


Figura 5.14: Variação da voltagem média da célula em função do tempo de acordo com a ausência ou presença de ácido bórico no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C .

Legenda: linhas pretas = $0\text{g.L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$; linhas cinzas = $8\text{g.L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$.

A partir da Figura 5.15 não é possível observar com clareza um efeito significativo na qualidade da superfície do depósito com a presença de 8g.L^{-1} de H_3BO_3 no eletrólito. Conforme foi discutido, o ácido bórico é utilizado para o controle do pH do eletrólito, sendo fundamental para reduzir a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na superfície do depósito.

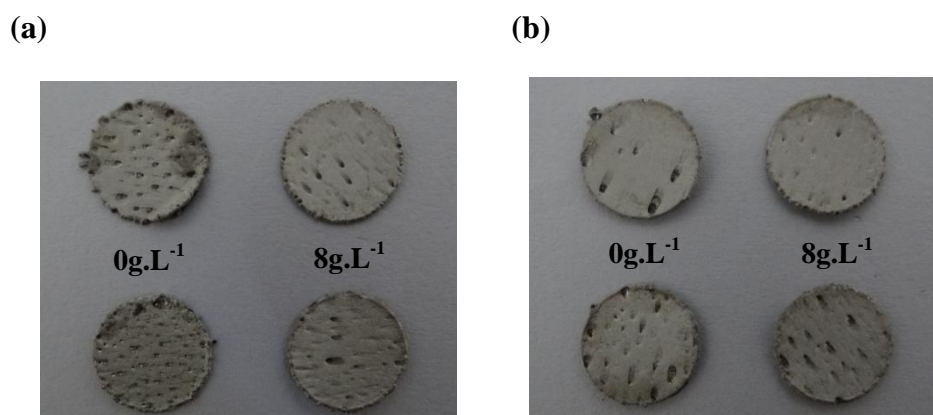
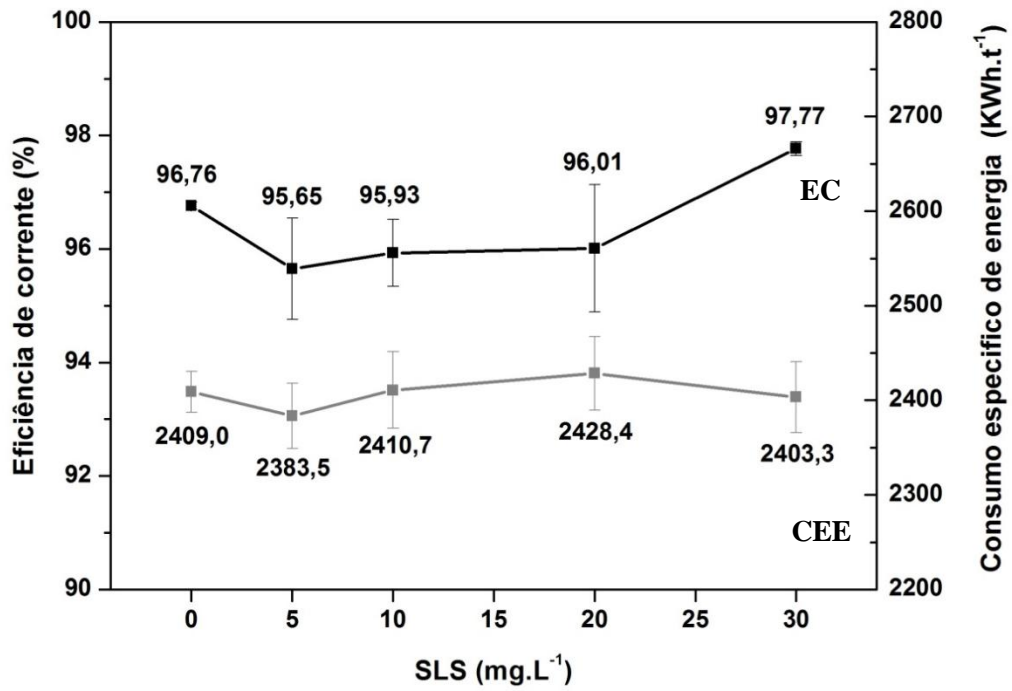


Figura 5.15: Efeito da presença de ácido bórico no eletrólito no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos em catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.

5.1.6. Efeito da adição de lauril sulfato de sódio

A Figura 5.16 apresenta o efeito da adição de SLS ao eletrólito na eficiência de corrente da eletrorrecuperação de níquel e no consumo específico de energia. A adição de SLS não causou um efeito relevante em tais parâmetros de processo, independente do tipo de substrato utilizado. Apenas na concentração de 30mg.L^{-1} de SLS, um efeito positivo foi verificado, mas pela observação do depósito (apresentado a seguir), percebe-se que esse efeito está associado a um intenso crescimento irregular, dendrítico, nas bordas dos depósitos, o que resultou em aumento da massa depositada. Esses resultados estão de acordo com estudos realizados por Mohanty *et al.* (2009). Utilizando uma célula com fluxo contínuo com compartimentos catódicos e anódicos separados, os autores também não observaram efeito significativo do lauril sulfato de sódio na eficiência de corrente da eletrorrecuperação de níquel. A Figura 5.16 indica também que o efeito da adição de SLS no consumo específico de energia é insignificante. Os valores médios determinados para ambos os substratos são semelhantes.

(a)



(b)

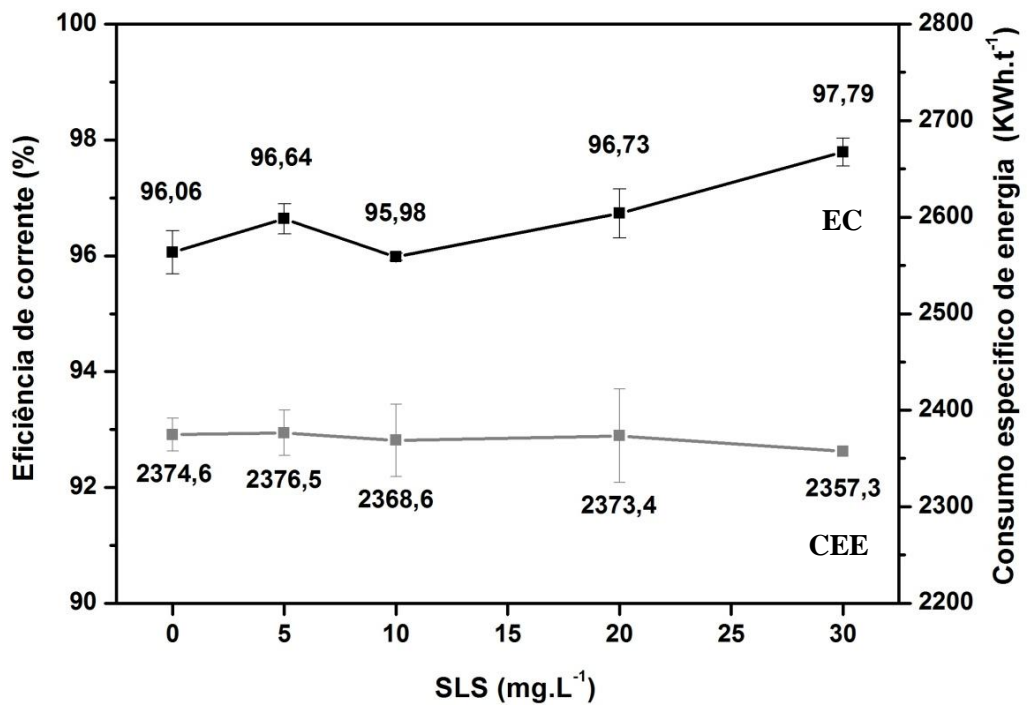


Figura 5.16: Efeito da concentração de SLS na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: 85g.L⁻¹ Ni²⁺, pH 3, 300A.m⁻², 60°C, 6h.

Com relação às medições de voltagem da célula (relativas ao anodo de Pt), a Figura 5.17 indica que a voltagem média não foi afetada de maneira significativa, independentemente do tipo de substrato, sendo, portanto, difícil avaliar com precisão o efeito da adição desse aditivo em tal parâmetro de processo. É possível observar ainda um desvio padrão elevado para as medidas, suportando a conclusão acima. De qualquer forma, esse efeito combinado com os resultados de eficiência de corrente, pode justificar o efeito insignificante do SLS no consumo específico de energia.

Na literatura, o comportamento de compostos orgânicos na solução eletrolítica tem sido tipicamente relacionado à sua adsorção na superfície do catodo, conforme descrito por Oniciu e Mureşan (1991) e Winand (1992). A adsorção de moléculas orgânicas pode afetar a cinética das reações de deposição devido ao bloqueio de parte dos sítios ativos disponíveis para a nucleação do metal. Quando o grau de adsorção das moléculas orgânicas na superfície do catodo aumenta, é possível que uma maior quantidade de sítios ativos torne-se indisponível, resultando em polarização catódica. Dessa forma, uma maior força eletromotriz é requerida para que a deposição metálica ocorra, o que tipicamente resulta em um aumento da voltagem média da célula. Conforme será discutido adiante neste trabalho, a adição de SLS ao eletrólito não causou polarização catódica, o que justifica os valores de voltagem média da célula reportados na Figura 5.17.

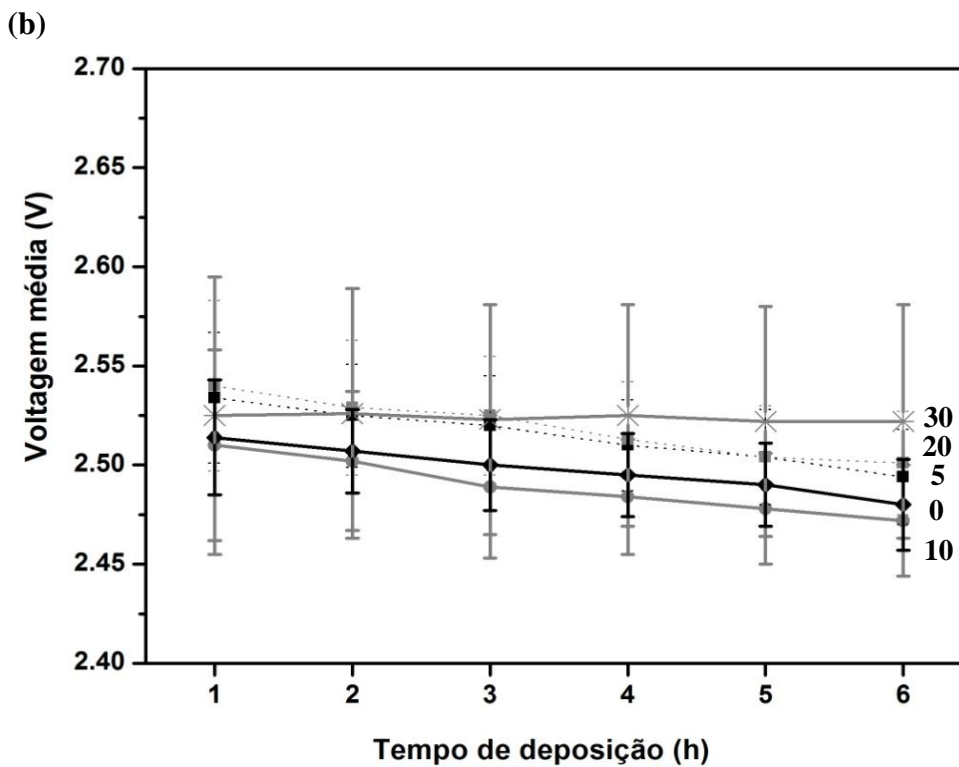
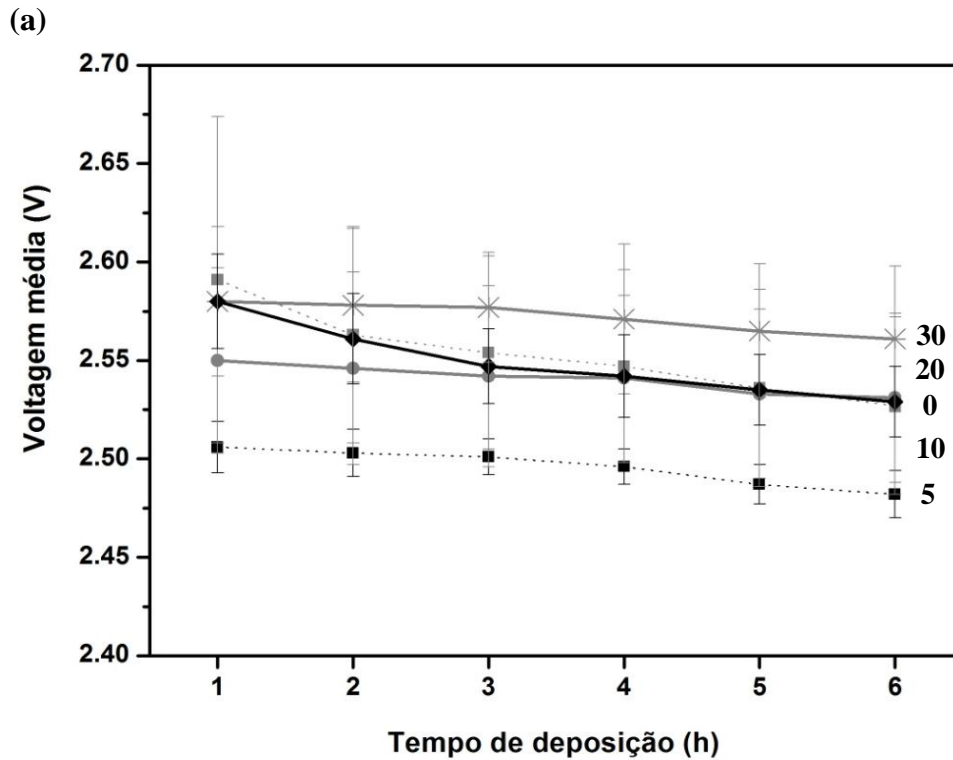
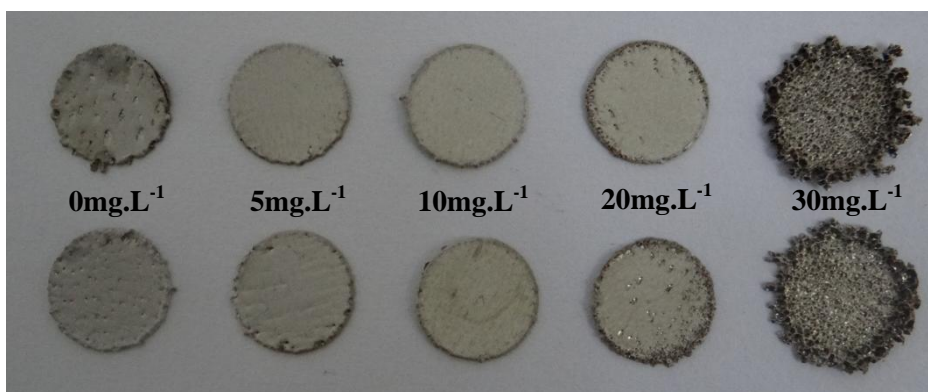


Figura 5.17: Variação da voltagem média da célula em função do tempo de acordo com a concentração de SLS no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316 L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1}\text{ Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C . Legenda: preto contínuo = 0mg.L^{-1} SLS; preto tracejado = 5mg.L^{-1} SLS; cinza contínuo = 10mg.L^{-1} SLS; cinza tracejado = 20mg.L^{-1} SLS; cinza com marcador X = 30mg.L^{-1} SLS.

Embora a adição de SLS ao eletrólito não tenha resultado em efeitos significativos nos parâmetros de processo, efeitos importantes na qualidade do depósito metálico formado em ambos os substratos foram observados (Figura 5.18). De uma maneira geral, pode-se observar que os depósitos produzidos na presença de 5 e 10mg.L⁻¹ de SLS no eletrólito apresentaram uma menor quantidade relativa de pites de hidrogênio. É bem estabelecido que esse orgânico diminui a tensão superficial na interface reacional, promovendo uma liberação mais rápida das bolhas de hidrogênio que se formam no catodo, minimizando-se, assim, a formação de pites no depósito metálico (Crundwell *et al.*, 2011; Nicol, 2007; Kittelty, 2002; Cartwright, 1983). O aumento da concentração de SLS para 20mg.L⁻¹ resultou na produção de um depósito com aparência similar àquele obtido na ausência do aditivo, ou seja, um produto com maior quantidade de pites na superfície e certo crescimento irregular nas bordas. Já para a adição de 30mg.L⁻¹ de SLS ao eletrólito, observa-se um efeito negativo na qualidade do depósito. A superfície apresentou irregularidades em toda a sua extensão e um intenso crescimento dendrítico nas bordas. Esse efeito pode estar associado ao maior grau de adsorção das moléculas orgânicas nos substratos e a consequente alteração da taxa e tipo de crescimento do metal. Como discutido anteriormente, a adição de 30mg.L⁻¹ de SLS ao eletrólito causou um pequeno aumento da eficiência de corrente do processo, porém, com efeitos extremamente negativos na qualidade do depósito formado.

Com base no aspecto visual dos depósitos de níquel e eficiência energética do processo de eletrorrecuperação, a concentração de SLS de 10mg.L⁻¹ foi considerada na presente investigação a mais adequada (não otimizada) para o processo e, dessa forma, esta foi mantida constante na avaliação do efeito das demais variáveis operacionais. Na prática industrial, a concentração de SLS no eletrólito tipicamente varia entre 10 e 25g.L⁻¹.

(a)



(b)



Figura 5.18: Efeito da concentração de SLS no aspecto visual dos depósitos de níquel produzidos utilizando catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.

5.1.7. Efeito combinado da impureza e aditivos

A fim de avaliar o efeito combinado da presença de íons Na⁺ (impureza) e aditivos (SLS e H₃BO₃) no processo de eletrorrecuperação de níquel e na qualidade do produto metálico, ensaios adicionais foram realizados. Tal investigação mostra-se fundamental devido à possível presença concomitante dessas espécies em eletrólitos industriais.

A Figura 5.19 apresenta os efeitos combinados da adição de íons Na⁺, SLS e H₃BO₃ ao eletrólito na eficiência de corrente e no consumo específico de energia. De uma maneira geral, observa-se que as adições de (I) 50g.L⁻¹ de Na⁺ e 8g.L⁻¹ de H₃BO₃ e (II) 50g.L⁻¹ de Na⁺, 8g.L⁻¹ de H₃BO₃ e 10mg.L⁻¹ de SLS ao eletrólito causaram uma pequena diminuição da eficiência de corrente e consumo específico de energia do processo, independentemente

do tipo de substrato utilizado. Utilizando catodo de aço inoxidável, a eficiência de corrente diminuiu aproximadamente 1,0 e 1,3 unidades percentuais na presença de $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3$ e $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$, respectivamente (Fig. 5.19a). Utilizando catodo de titânio, a eficiência de corrente diminuiu aproximadamente 0,7 e 1 unidade percentual na presença de $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3$ e $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$, respectivamente (Fig. 5.19b). No que diz respeito ao consumo específico de energia da célula, foi observado apenas um decréscimo de aproximadamente 5% na presença de $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3$ e de $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$ no eletrólito, utilizando catodos de aço inoxidável 316L (Fig. 5.19a); e um decréscimo de aproximadamente 3% na presença de $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3$ e de $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$ no eletrólito, utilizando catodos de titânio grau 2 (Fig. 5.19b). Não houve diferença significativa entre os valores médios de eficiência de corrente e consumo específico de energia calculado para os dois substratos. Uma vez que a adição individual de ácido bórico e SLS ao eletrólito ($\text{pH } 3, 300\text{A.m}^{-2}$) não afetou a eficiência de corrente, independente do tipo de substrato, o pequeno efeito observado na eficiência de corrente quando impureza e aditivos foram combinados pode ser atribuído à presença de íons sódio no eletrólito.

Com relação às medições de voltagem da célula (relativas ao anodo de Pt), a Figura 5.20 indica que a voltagem média diminuiu com a adição simultânea de (I) Na^+ e H_3BO_3 e (II) Na^+ , H_3BO_3 e SLS, independentemente da combinação e do tipo de catodo utilizado, o que pode explicar a pequena diminuição do consumo específico de energia (Fig. 5.19). Esse comportamento pode ser relacionado aos efeitos individuais dos íons sódio e do ácido bórico, conforme discutido anteriormente.

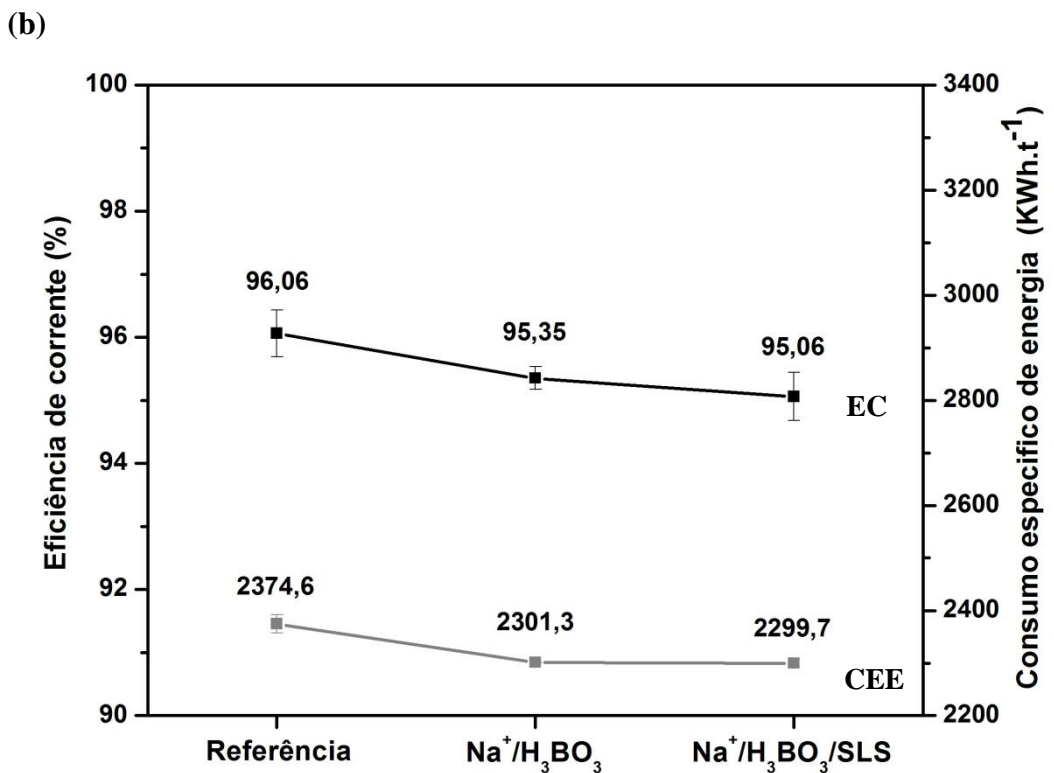
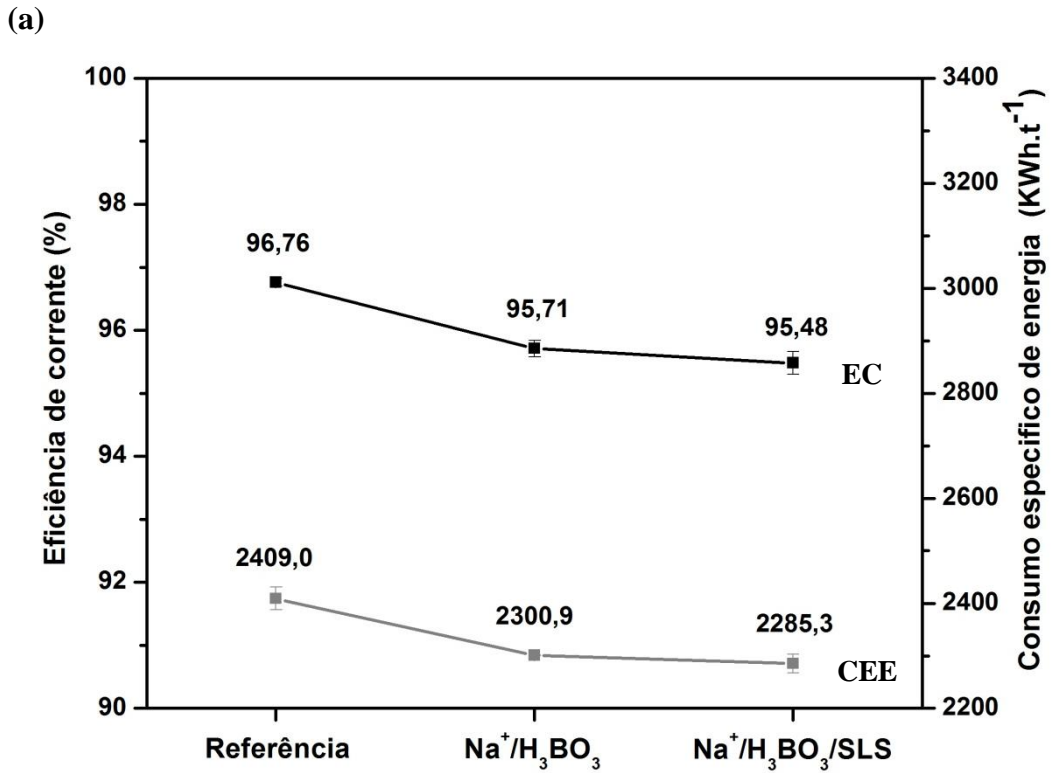


Figura 5.19: Efeito combinado da impureza e aditivos na eficiência de corrente e no consumo específico de energia da eletrorrecuperação de níquel utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: 85g.L⁻¹ Ni²⁺, pH 3, 300A.m⁻², 60°C, 6h (Referência).

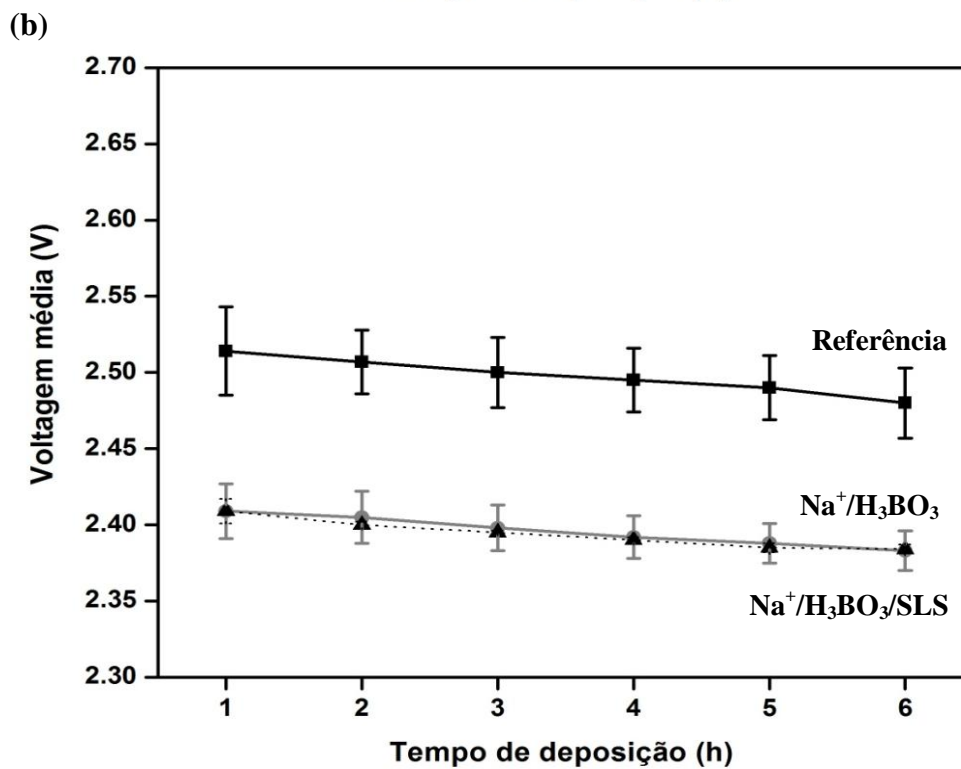
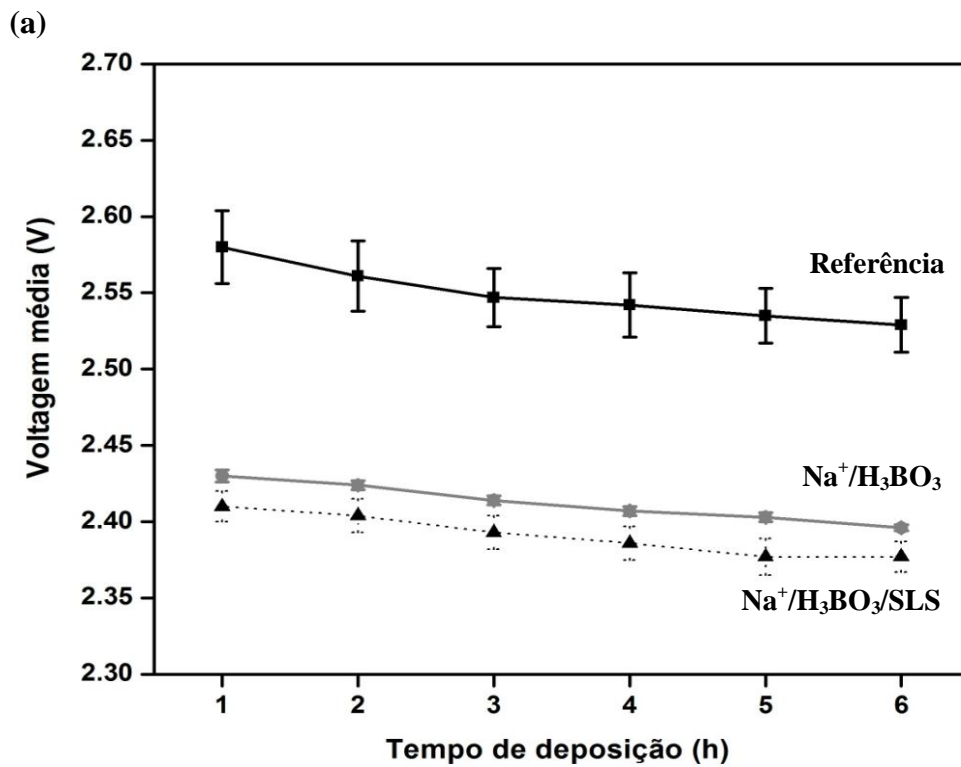


Figura 5.20: Variação da voltagem média da célula em função do tempo para diferentes combinações utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C . Legenda: preto contínuo = Referência; cinza = $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3$; preto tracejado = $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$.

A Figura 5.21 apresenta imagens de depósitos de níquel produzidos em eletrólitos contendo o íon Na^+ , SLS e H_3BO_3 , de maneira individual e combinada. Observa-se que os depósitos produzidos a partir de eletrólitos contendo Na^+ e H_3BO_3 simultaneamente possuem aspecto semelhante àquele observado para os depósitos produzidos na presença individual de íons sódio no eletrólito. Embora a presença simultânea de 50g.L^{-1} de Na^+ , 8g.L^{-1} de H_3BO_3 e 10mg.L^{-1} de SLS não resultou em efeito considerável na eficiência de corrente e consumo específico de energia do processo, para ambos os substratos, o produto obtido possui, aparentemente, uma superfície mais suave. Pites de hidrogênio e crescimento irregular nas bordas praticamente não foram visualizados para nenhuma das amostras, demonstrando que a presença do aditivo orgânico no eletrólito pode favorecer a produção de depósitos com maior qualidade.

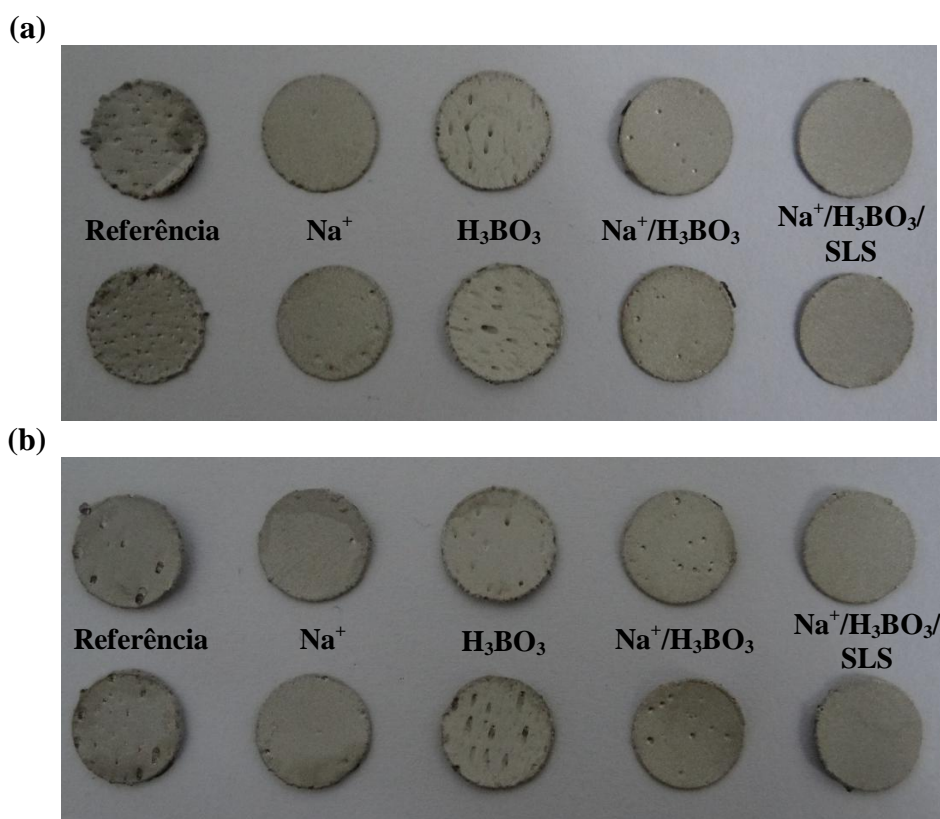


Figura 5.21: Efeito da combinação de impureza e aditivos no aspecto visual de depósitos de níquel produzidos catodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2.

5.1.8. Principais efeitos observados

A Tabela V.1 apresenta, resumidamente, os principais resultados obtidos na avaliação do efeito das principais variáveis operacionais e características do eletrólito na eficiência de corrente, consumo específico de energia e voltagem da célula de eletrorrecuperação de níquel e, também, na qualidade do depósito metálico.

Para as variáveis avaliadas individualmente, apenas o pH do eletrólito e a presença de íons Na^+ causaram um efeito pronunciado na eficiência de corrente e consumo específico de energia do processo. A diminuição da eficiência de corrente foi observada na presença de 50g.L^{-1} de Na^+ no eletrólito (Fig. 5.1), efeito este mais pronunciado nos ensaios com o eletrodo de aço inoxidável. Por outro lado, o pH apresentou grande influência nesse parâmetro energético. Um considerável aumento da eficiência de corrente foi observado na faixa de pH 2-4 (Fig. 5.10). No que se refere aos efeitos combinados, a presença de impureza e aditivos no eletrólito também causou uma pequena diminuição da eficiência de corrente do processo (Fig. 5.19), possivelmente devido à presença do íon Na^+ no eletrólito, que apresentou esse efeito individualmente.

Com relação aos efeitos investigados no consumo específico de energia, este parâmetro foi influenciado, sobretudo, pelo pH do eletrólito e pela densidade de corrente aplicada. O aumento do pH causou uma diminuição do consumo específico de energia de aproximadamente 19 e 20% quando essa variável foi elevada de 2 para 3 e de 2 para 4, respectivamente, utilizando catodo de aço inoxidável, e de aproximadamente 11 e 13%, respectivamente, utilizando catodo de titânio. O aumento da densidade de corrente, por sua vez, causou um aumento do consumo de aproximadamente 6 e 10% quando essa variável foi elevada de 200 para 300A.m^{-2} e de 200 para 400A.m^{-2} , respectivamente, utilizando catodo de aço inoxidável, e de aproximadamente 5 e 11%, respectivamente, utilizando catodo de titânio. Assim, o tipo de substrato parece não influenciar no efeito da densidade de corrente aplicada, mas o eletrodo de titânio parece menos sensível às oscilações de pH do eletrólito que o eletrodo de aço inoxidável. Embora não tenha sido observada uma diferença significativa entre o consumo específico de energia para os dois substratos, os valores obtidos para o eletrodo de titânio são ligeiramente inferiores. Esse resultado representa uma importante vantagem competitiva da utilização do eletrodo de titânio, visto

que uma pequena diminuição no consumo específico de energia na eletrorrecuperação pode resultar em menores custos de produção, dado o volume de metal produzido diariamente.

Em todos os casos, foi possível observar que a voltagem média da célula nos ensaios utilizando o eletrodo de titânio é ligeiramente menor que a voltagem medida utilizando o eletrodo de aço inoxidável, nas mesmas condições operacionais, assim afetando ligeiramente o consumo de energia, como discutido acima. Como determinado nas medições eletroquímicas, as quais são discutidas a seguir neste documento, o potencial de equilíbrio do par Ni^{2+}/Ni mostrou-se ligeiramente menos negativo quando a redução ocorre sobre o substrato de titânio, em comparação ao substrato de aço inoxidável, nas mesmas condições. Esse resultado pode ser utilizado para justificar voltagens ligeiramente menores medidas para o eletrodo de titânio.

O aspecto visual, macroscópico, dos depósitos de níquel foi influenciado por todas as variáveis operacionais e características do eletrólito avaliadas, exceto pela densidade de corrente. O pH e a adição de SLS ao eletrólito foram as variáveis mais determinantes das características visuais dos depósitos, uma vez que valores extremos na faixa avaliada produziram depósitos com a presença intensa de pites de hidrogênio na superfície e bordas bastante irregulares. Por sua vez, o aumento da concentração de níquel e as presenças de íons Na^+ e H_3BO_3 no eletrólito apresentaram um possível efeito positivo no produto (*i.e.* formação de depósitos com bordas mais regulares e superfícies mais suaves, com menor quantidade de pites). A combinação de Na^+ , H_3BO_3 e SLS foi a condição que apresentou maior qualidade de superfície, uma vez que pites de hidrogênio e crescimento irregular nas bordas praticamente não foram visualizados.

Tabela V.1: Principais efeitos das variáveis operacionais e características do eletrólito nos parâmetros operacionais da eletrorrecuperação de níquel e no aspecto visual do depósito metálico.

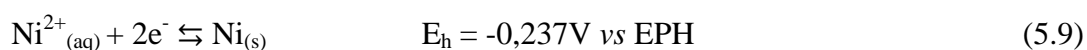
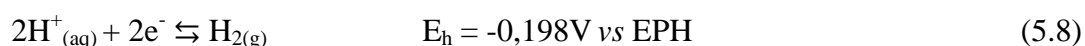
Variável	Efeito nos parâmetros operacionais	Efeito no produto (aspecto visual dos depósitos)
pH	Aumento considerável na EC e redução do CEE com o aumento do pH na faixa de 2-4.	Forte efeito no aspecto visual dos depósitos. Efeito negativo com o aumento do pH na faixa de 2-4.
Concentração de íons níquel	Nenhum efeito significativo na EC e no CEE na faixa de concentração de Ni ²⁺ avaliada (70-100g.L ⁻¹).	Efeito pouco significativo. O aumento da [Ni ²⁺] produziu depósitos com bordas relativamente mais regulares e menor quantidade de pites na superfície.
Densidade de corrente	Nenhum efeito significativo na EC e aumento do CEE na faixa de densidade de corrente avaliada (200-400A.m ⁻²).	Nenhum efeito significativo do ponto de vista macroscópico.
Presença de íons sódio	Ligeira redução da EC (mais pronunciada em catodo de aço inoxidável) e do CEE na presença de 50g.L ⁻¹ de íons Na ⁺ no eletrólito.	Depósitos de Ni aparentemente mais lisos, com menor quantidade de pites de hidrogênio e bordas mais regulares.
Adição de ácido bórico	Nenhum efeito significativo na EC e ligeira redução do CEE na presença de 8g.L ⁻¹ de H ₃ BO ₃ no eletrólito.	Efeito pouco significativo do ponto de vista macroscópico. Parece haver uma pequena redução da quantidade de pites de hidrogênio na superfície.
Adição de SLS	Nenhum efeito significativo na EC e no CEE na faixa de concentração de SLS avaliada (5-30mg.L ⁻¹).	Efeito positivo em menores concentrações de SLS no eletrólito. Depósitos de Ni com superfície mais lisa, poucos pites de hidrogênio e bordas regulares produzidos com 10mg.L ⁻¹ de SLS no eletrólito.
Efeito combinado de Na⁺ / H₃BO₃ / SLS	Ligeira redução da EC e do CEE tanto na presença de Na ⁺ / H ₃ BO ₃ quanto na presença de Na ⁺ / H ₃ BO ₃ /SLS.	Na presença de Na ⁺ / H ₃ BO ₃ , efeito similar ao observado quando os íons Na ⁺ foram adicionados individualmente. Depósitos de Ni com superfície lisa, raros pites de hidrogênio e bordas regulares na presença de Na ⁺ / H ₃ BO ₃ /SLS.

5.2. Voltametria cíclica

O efeito de variáveis operacionais (*i.e.* pH e concentração de níquel) e características do eletrólito (*i.e.* presença de íons Na^+ e adições de H_3BO_3 e SLS) na eletrorrecuperação de níquel utilizando aço inoxidável 316L ou titânio grau 2 como eletrodos de trabalho foram avaliados por voltametria cíclica, a fim de obter uma melhor compreensão dos efeitos descritos anteriormente. Como o foco da presente investigação são as reações de redução, somente os ciclos catódicos dos voltamogramas foram discutidos a seguir.

5.2.1. Efeito do substrato

Como apresentado na metodologia deste trabalho, a varredura catódica foi iniciada em potencial $-0,18\text{V}$ e seguiu até o valor limite de $-0,8\text{V}$. O potencial de redução dos íons H^+ (Eq. 5.8) e Ni^{2+} (Eq. 5.9) foi calculado pela equação de Nernst, assumindo sistema ideal, para as condições 60°C , pH 3 e 85g.L^{-1} de Ni^{2+} , como segue:



A Figura 5.22 apresenta as curvas de polarização obtidas para os dois eletrodos de trabalho, *i.e.* aço inoxidável 316L ou titânio grau 2. De uma maneira geral, observa-se que a varredura na direção negativa (catódica) resulta inicialmente em uma baixa densidade de corrente até o potencial a partir do qual a deposição de níquel é iniciada. A densidade de corrente então aumentou significativamente com a elevação do potencial, até o valor limite definido para a varredura (*i.e.* $-0,8\text{V}$). Já na direção positiva, a corrente diminuiu gradualmente até o potencial de equilíbrio da redução de Ni^{2+} nas condições avaliadas (*i.e.* pH 3 e 60°C) e, então, tornou-se anódica (densidade de corrente não registrada e discutida na presente investigação). Independentemente do tipo de substrato utilizado, a densidade de corrente inicialmente medida está associada à reação de evolução de hidrogênio. Utilizando o eletrodo de aço inoxidável, observa-se um aumento gradual da densidade de corrente até cerca de 10A.m^{-2} , valor que se mantém aproximadamente constante em uma faixa muito estreita de potencial. Tal densidade de corrente constante corresponde à

corrente limite da reação de redução do hidrogênio, a qual será melhor discutida na próxima seção.

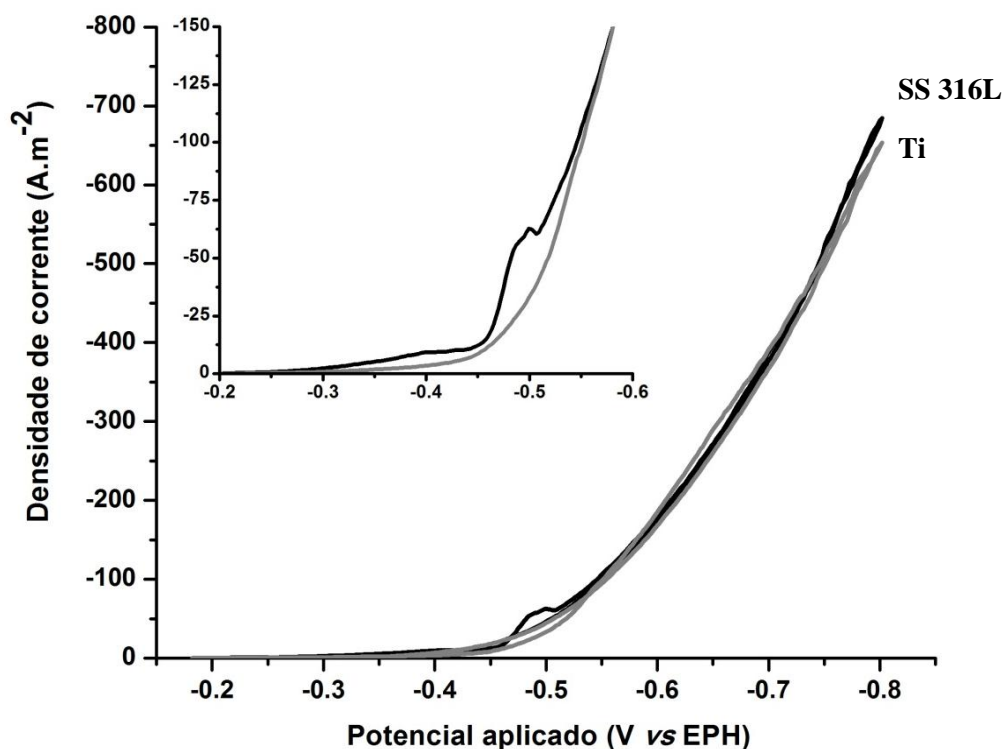
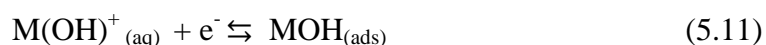
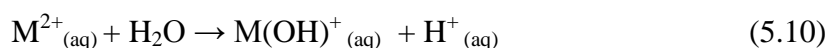


Figura 5.22: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel em substrato de aço inoxidável 316L (linha preta) e titânio grau 2 (linha cinza).

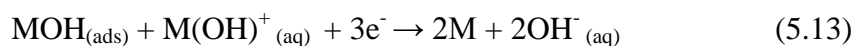
Condições fixadas: pH 3, $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, 60°C .

Após a evolução de hidrogênio, a Figura 5.22 revela que em potenciais na faixa de -0,4 a -0,45V há um aumento gradual significativo da densidade de corrente medida, devido ao início da redução de Ni^{2+} , inicialmente na superfície do substrato utilizado e posteriormente em camadas de Ni metálico. É difícil identificar com precisão em qual substrato a redução de Ni^{2+} se inicia em menor valor de potencial, mas observa-se que a redução de Ni^{2+} se inicia em potenciais mais negativos que o potencial de equilíbrio, o que pode ser explicado pela existência de um sobrepotencial de redução (ou sobrepotencial de nucleação), o que é bem estabelecido na eletrodeposição de metais. É importante mencionar que a densidade de corrente medida a partir de -0,4 a -0,45V contempla dois processos simultâneos, *i.e.* redução de Ni^{2+} e evolução de hidrogênio. Pode-se observar que o aumento da densidade de corrente possui perfis diferentes de acordo com o tipo de

substrato utilizado. As curvas obtidas em ensaios com o eletrodo de aço inoxidável apresentam um pico de densidade de corrente em aproximadamente -0,49V, o qual não foi detectado nas curvas obtidas nos ensaios com titânio. Isso pode estar associado às diferenças no mecanismo de redução de Ni^{2+} nos dois substratos, o que não foi investigado em detalhes no presente trabalho. O mecanismo proposto para a eletrodeposição de um íon metálico divalente (M^{2+}) envolve a formação inicial de um hidróxido metálico intermediário e sua incorporação na superfície do substrato, conforme equações 5.10 e 5.11 (Brown, 1969):



Posteriormente, é sugerido que essa espécie adsorvida atua como catalisador na redução do hidróxicomplexo metálico intermediário (Eq. 5.12) ou como uma fase intermediária também consumida no eletrodo (Eq. 5.13):



A análise das curvas apresentadas na Figura 5.22 indica ainda que o potencial de equilíbrio da reação de redução de Ni^{2+} nas condições avaliadas foi de aproximadamente -0,41V para o substrato de aço inoxidável e de aproximadamente -0,35V para o substrato de titânio, nos ensaios com o eletrólito de referência (*i.e.* $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 60°C). Esses valores obtidos experimentalmente são diferentes do valor termodinâmico calculado (Eq. 5.9), o que pode estar associado à concentração efetiva de íon Ni^{2+} no meio aquoso e efeito de substrato. O potencial padrão de redução é definido como a redução do íon metálico em substrato de mesma natureza. Por fim, no que se refere à densidade de corrente de pico (*i.e.* valor máximo obtido para cada condição), a Figura 5.22 indica que para ambos os substratos as densidades de corrente de pico medidas no potencial limite definido para a varredura (*i.e.* -0,8V) são aproximadamente iguais, indicando taxas semelhantes de redução de Ni^{2+} e evolução de hidrogênio.

5.2.2. Efeito do pH na reação de formação de H₂

A Figura 5.23 apresenta o efeito do pH do eletrólito nas curvas i versus E obtidas para os eletrodos de aço inoxidável e titânio. Nesses primeiros ensaios, o foco foi a taxa de evolução de hidrogênio. Assim, o eletrólito foi preparado sem a adição de sulfato de níquel. Na ausência de íons níquel, apenas a redução dos íons H⁺ presentes no eletrólito acontece nos substratos. Como pode ser observado, a densidade de corrente aumentou ligeiramente com a elevação do potencial e permaneceu praticamente constante até o valor limite definido para a varredura (*i.e.* -0,8V). Esse valor aparentemente constante corresponde à densidade de corrente limite (i_L) para a reação de redução dos íons H⁺.

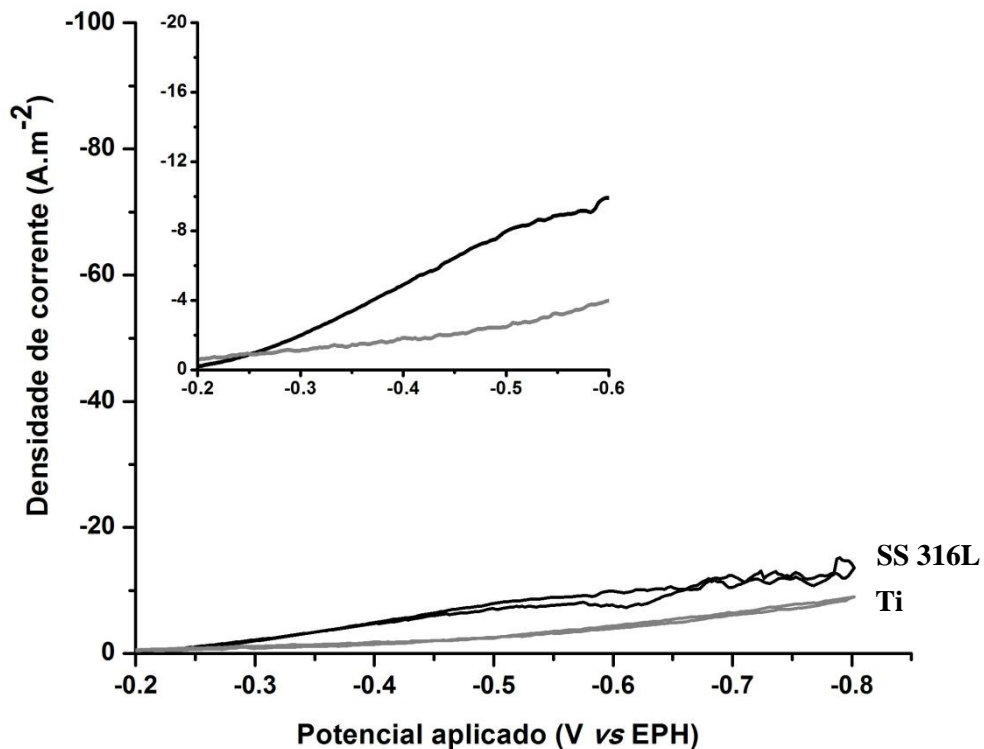


Figura 5.23: Voltametria cíclica (parte catódica) utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L (linha preta) e titânio grau 2 (linha cinza) na ausência de íons Ni²⁺ no eletrólito.

Condições fixadas: pH 3, 60°C.

Desprezando o efeito de transporte por migração, a corrente limite pode ser estimada, a partir da equação 5.14:

$$i_L = nFC_b \frac{D}{\delta} \quad (5.14)$$

sendo n o número de elétrons envolvidos na reação (1), F a constante de Faraday ($96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), C_b a concentração de íons H^+ no seio da solução ($\text{pH} = 3$, $[\text{H}^+] = 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, assumindo sistema ideal), D o coeficiente de difusão do íon H^+ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) e δ a espessura da camada de difusão (mm). Utilizando D igual a $9,31\times 10^{-9}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, valor obtido experimentalmente a 25°C , e δ igual a $0,15\text{mm}$, valor estimado para eletrodos planos verticais (Zoski, 2007), a corrente limite calculada a 25°C é igual a $6,0\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$. Aplicando a conhecida equação de Stokes-Einstein,

$$D = \frac{K T}{6\mu\pi r} \quad (5.15)$$

sendo K a constante de Boltzmann ($1,38064852\times 10^{-23}\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), T a temperatura do eletrólito (K), r o raio iônico do íon H^+ e μ a viscosidade do eletrólito, o coeficiente de difusão do íon H^+ foi estimado a 60°C como $1,04\times 10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, assumindo viscosidades aproximadas a 25 e 60°C . De posse deste valor, a corrente limite estimada a 60°C é igual a $6,7\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, valor ainda inferior ao obtido experimentalmente, porém mais aproximado. Tais diferenças nos valores medido e estimado podem estar associadas à concentração efetiva de íon H^+ no meio aquoso, ao coeficiente real de difusão deste íon e à espessura real da camada de difusão.

Utilizando o eletrodo de titânio, a densidade de corrente medida para a evolução de hidrogênio é menor em relação à medida para o aço inoxidável, o que pode indicar uma menor taxa da reação de evolução de hidrogênio em tal substrato. Esse resultado poderia justificar a aparência geralmente mais regular da superfície dos depósitos de níquel produzidos em catodo de titânio, em relação à superfície daqueles produzidos em catodo de aço inoxidável, nas mesmas condições operacionais. Além disso, não foi possível observar o platô de densidade de corrente nos ensaios utilizando o titânio, o que pode indicar efeitos de substrato na magnitude da corrente limite para a redução do hidrogênio, um tema que não foi explorado em detalhes na presente investigação.

A Figura 5.24 apresenta o efeito do pH do eletrólito na presença do íon Ni^{2+} nas curvas *i versus E* obtidas para os eletrodos de aço inoxidável e titânio. O perfil das curvas em potenciais menos negativos revela claras diferenças nas densidades de corrente medidas

para pH 2, 3 e 4 quando o eletrodo de aço inoxidável foi utilizado, o que está associado à diferença de concentração de íons H^+ nos eletrólitos. O potencial de redução do íon H^+ (Eq. 5.2) em diferentes valores de pH foi inicialmente calculado a partir da equação de Nernst a $60^\circ C$, assumindo sistema ideal, como segue: $-0,132V$ para pH 2; $-0,198V$ para pH 3; e $-0,264V$ para pH 4. A figura indica que quanto menor o valor de pH, menos negativo é o potencial a partir do qual a evolução de hidrogênio se inicia. Embora os potenciais calculados sejam diferentes dos valores obtidos nos ensaios, devido ao sobrepotencial catódico, essa tendência foi confirmada, para ambos os substratos.

Os voltamogramas indicam ainda que o pH pode ter efeito no mecanismo de deposição de níquel no substrato de aço inoxidável, dadas as diferenças observadas nos perfis das curvas obtidas para pH 2, 3 e 4. Para este eletrodo e valores de pH 3 e 4, é possível observar uma pequena polarização do pico de corrente relacionado ao mecanismo da reação de formação de níquel metálico discutido anteriormente, o que não foi investigado em detalhes na presente investigação.

No que se refere à densidade de corrente de pico (*i.e.* valor máximo obtido para cada condição), a Figura 5.24 indica que para ambos os substratos as densidades de corrente de pico medidas para pH 2 e 3 no potencial limite definido para a varredura (*i.e.* $-0,8V$) são aproximadamente semelhantes e inferiores às densidades de corrente medidas para pH 4. Uma vez que a densidade de corrente de pico envolve as densidades de corrente associadas tanto à redução de níquel quanto à evolução de hidrogênio, é possível propor que a densidade de corrente medida para pH 3 possui uma maior contribuição da reação de redução de níquel, em comparação com o valor medido para pH 2. Essa hipótese pode explicar a maior eficiência de corrente obtida para pH 3, para ambos os substratos (Fig. 5.1). Em pH 4, condição de menor concentração de íon H^+ dentre as investigadas e, assim, de menor densidade de corrente limite, uma maior densidade de corrente de pico foi medida para ambos os substratos, valor que possivelmente possui uma maior contribuição da reação de redução de níquel, em comparação com os valores medidos para pH 2 e 3. Em pH 4, uma maior eficiência de corrente foi obtida para ambos os substratos (Fig. 5.1). No entanto, essa taxa elevada de reação causou a formação de bordas irregulares no depósito. Um crescimento dendrítico foi observado nas bordas desses produtos (Fig. 5.3).

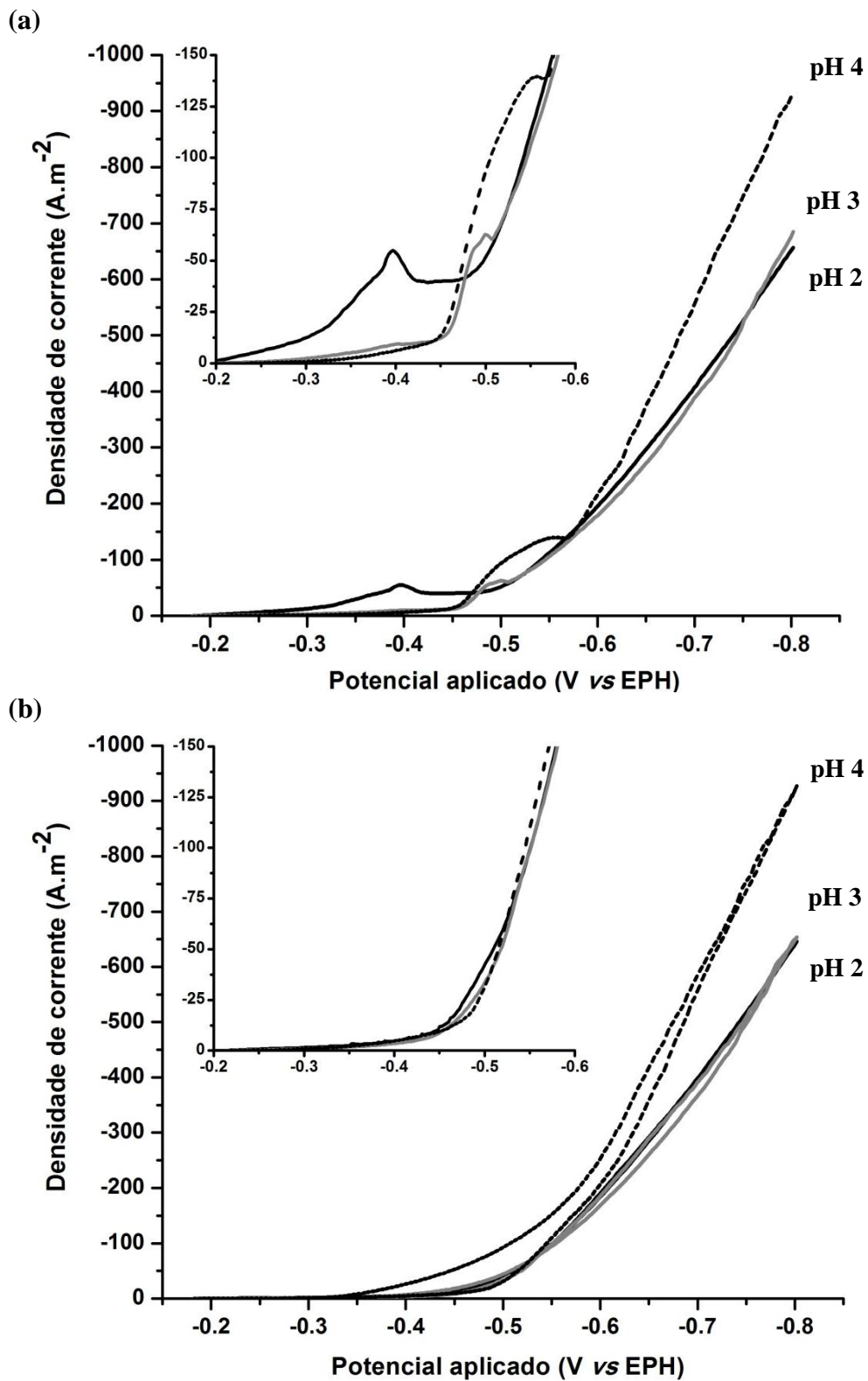


Figura 5.24: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel para diferentes valores de pH do eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, 60°C . Legenda: preto contínuo = pH 2; cinza = pH 3; preto tracejado = pH 4.

5.2.3. Efeito da concentração de níquel

A Figura 5.25 apresenta o efeito da concentração de níquel no eletrólito nas curvas i versus E obtidas para os eletrodos de aço inoxidável e titânio. Observa-se que o aumento da concentração de 70 para 85 e 100g.L⁻¹ favoreceu levemente a redução do íon metálico em ambos os substratos. Essa pequena despolarização pode ser justificada pelo ligeiro aumento do potencial de equilíbrio com o aumento da concentração de Ni²⁺ no eletrólito, conforme calculado anteriormente neste trabalho. A densidade de corrente de pico medida para as concentrações de 85 e 100g.L⁻¹ são similares e ligeiramente superiores que a densidade de corrente de pico medida com 70g.L⁻¹ de Ni²⁺ no eletrólito, o que pode indicar que não há diferença significativa na taxa de reação entre essas condições. Esses resultados estão em conformidade com as eficiências de corrente calculadas nos ensaios de eletrorrecuperação, ou seja, o aumento da concentração de níquel não favoreceu o processo de maneira significativa. Como já discutido anteriormente, percebe-se em tais medições possíveis diferenças no mecanismo de redução de Ni²⁺ para os dois substratos, dadas as diferenças nos perfis das curvas dos voltamogramas.

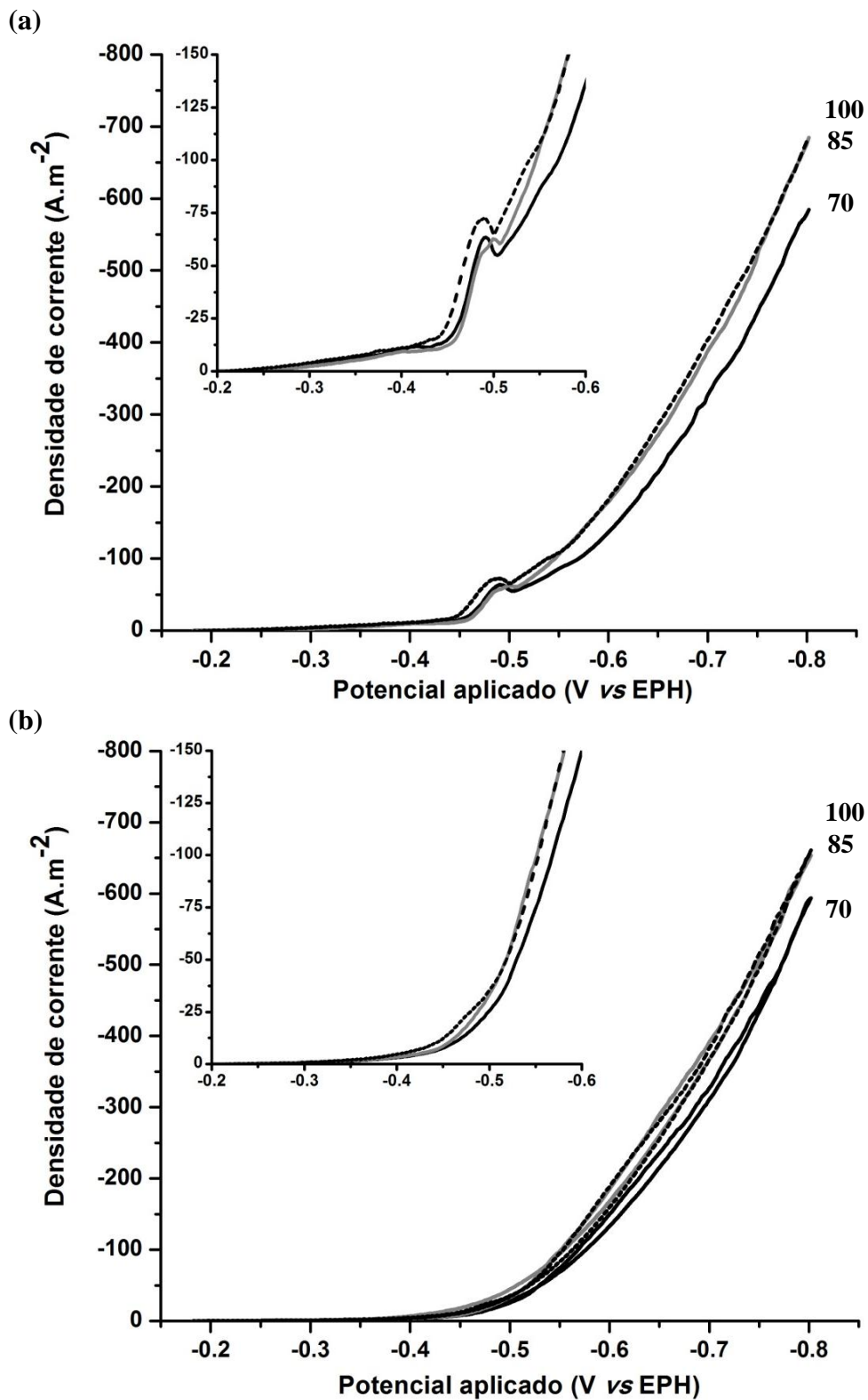


Figura 5.25: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel para diferentes concentrações de níquel no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: pH 3, 60°C. Legenda: preto contínuo = 70g.L⁻¹ Ni²⁺; cinza = 85g.L⁻¹ Ni²⁺; preto tracejado = 100g.L⁻¹ Ni²⁺.

5.2.4. Efeito da presença de íons sódio

A Figura 5.26 apresenta o efeito da presença de íons sódio no eletrólito nas curvas *i versus E* obtidas para os eletrodos de aço inoxidável e titânio. Observa-se que a presença de 50g.L^{-1} de Na^+ no eletrólito causou uma pequena polarização na reação de redução de Ni^{2+} em ambos os substratos, o que indica uma certa inibição dessa reação quando íons Na^+ estão presentes no eletrólito e na interface reacional. Esses resultados justificam a diminuição da eficiência de corrente do processo de eletrorrecuperação na presença do íon sódio, em ambos os substratos, porém, mais pronunciada para o aço inoxidável (Fig. 5.10). Em relação à densidade de corrente de pico, o valor medido na presença de íons Na^+ no eletrólito é maior que aquela medida na ausência dessa impureza. Embora tenha sido constatado um aumento da densidade de corrente de pico medida na presença de íons Na^+ no eletrólito, não foi observado um efeito significativo desta impureza na eletroquímica da reação de redução de Ni^{2+} para a densidade de corrente aplicada nos ensaios de eletrorrecuperação conduzidos neste trabalho (300A.m^{-2}).

Os voltamogramas revelam, ainda, que a densidade de corrente medida em potenciais menos negativos e que corresponde à evolução de hidrogênio é levemente inferior quando o íon Na^+ está presente no eletrólito, independentemente do substrato utilizado (Fig. 5.26). Isto indica uma possível redução na taxa dessa reação, o que suporta os resultados discutidos anteriormente, ou seja, os depósitos de níquel produzidos na presença dessa impureza em solução apresentaram superfícies mais suaves e com menor quantidade de pites de hidrogênio (Fig. 5.12).

Os perfis das curvas apresentadas na Figura 5.26 sugerem que na presença de íons sódio no eletrólito o mecanismo de redução de Ni^{2+} nos eletrodos de aço inoxidável e titânio são semelhantes, uma vez que o pico de corrente observado em potencial da ordem de $-0,49\text{V}$ apenas com os eletrodos de aço inoxidável, também foi registrado nas curvas obtidas para o eletrodo de titânio. Estudos complementares são necessários para justificar a possível alteração do mecanismo de reação em substrato de titânio nessa condição.

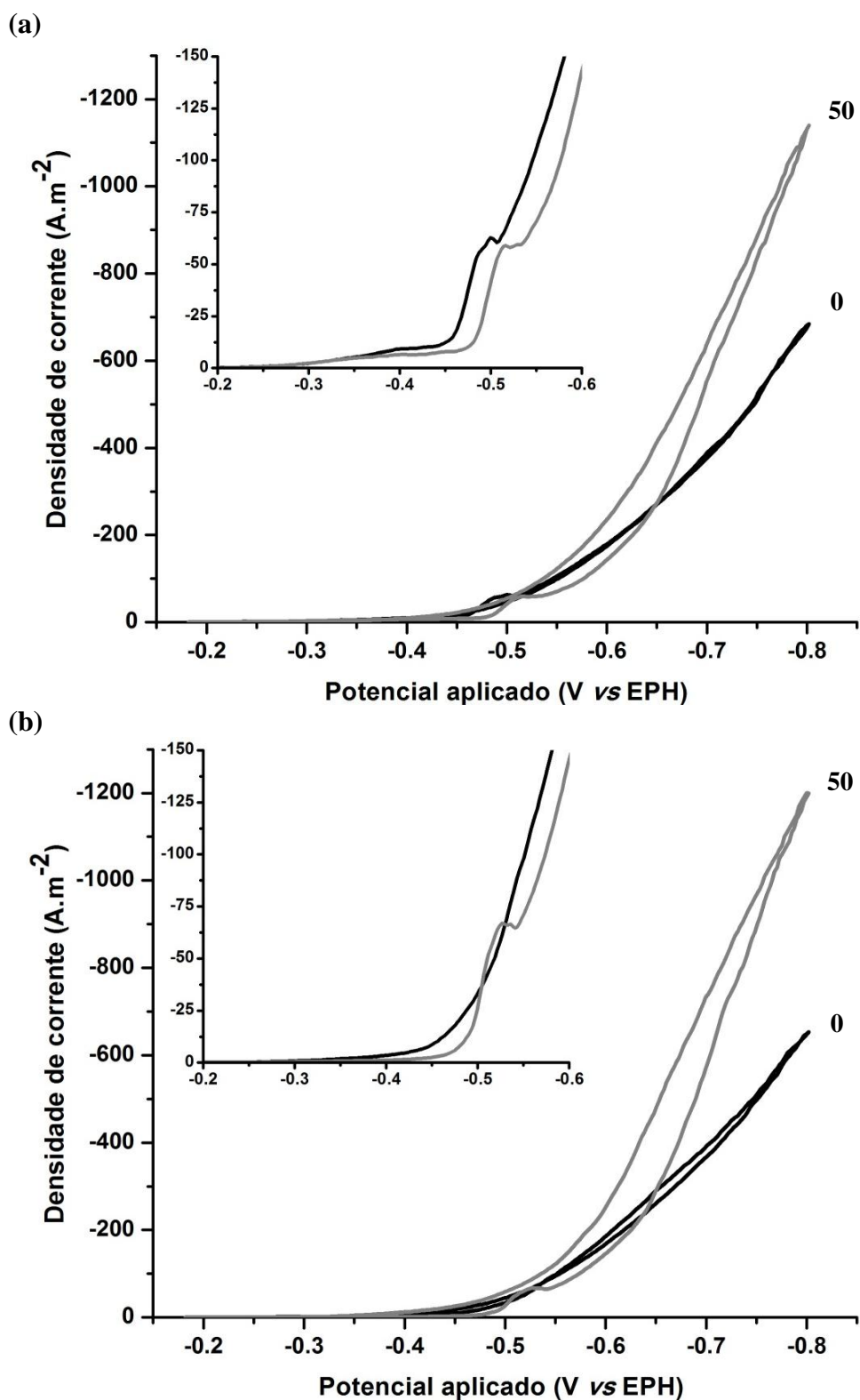


Figura 5.26: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel na presença e ausência de sódio no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: pH 3, $85\text{g.L}^{-1}\text{Ni}^{2+}$, 60°C . Legenda: preto contínuo = $0\text{g.L}^{-1}\text{Na}^+$; cinza = $50\text{g.L}^{-1}\text{Na}^+$.

5.2.5. Efeito da adição de ácido bórico

A Figura 5.27 apresenta o efeito da adição de ácido bórico no eletrólito nas curvas *i versus E* obtidas para os eletrodos de aço inoxidável e titânio. Observa-se que a presença de 8g.L^{-1} de H_3BO_3 no eletrólito causou uma pequena polarização na reação de redução de Ni^{2+} em ambos os substratos, o que indica uma certa inibição dessa reação quando esse aditivo está presente no eletrólito e na interface reacional. Esse efeito também foi observado em medições realizadas por Tripathy *et al.* (2001a). Os autores explicaram tal comportamento devido à adsorção do ácido bórico no substrato. No entanto, a ligeira polarização observada no presente trabalho não resultou em uma mudança significativa da eficiência de corrente do processo de eletrorrecuperação, para ambos os substratos (Fig. 5.13).

Diferentemente do comportamento observado na presença de íons sódio no eletrólito, a densidade de corrente de pico medida na presença de H_3BO_3 é menor que na ausência deste aditivo. Considerando a adsorção de moléculas de ácido bórico na superfície do substrato proposta por Tripathy *et al.* (2001a), a redução dos íons Ni^{2+} ocorreria somente nos sítios ativos que ainda permanecem disponíveis (não bloqueados), o que pode explicar a pequena redução nos valores de densidade de corrente de pico observada. No entanto, na densidade de corrente aplicada nos ensaios de eletrorrecuperação (300A.m^{-2}), não foi observado um efeito significativo desse aditivo na eletroquímica da reação de redução de Ni^{2+} .

Os voltamogramas revelam, ainda, que a densidade de corrente medida em potenciais menos negativos e que corresponde à evolução de hidrogênio é semelhante quando o ácido bórico está presente ou ausente no eletrólito, independentemente do substrato utilizado (Fig. 5.27). Isto indica que tal aditivo possivelmente não afeta a taxa dessa reação, o que suporta os resultados discutidos anteriormente, ou seja, os depósitos de níquel produzidos na presença desse aditivo em solução apresentaram superfícies semelhantes às observadas na sua ausência no eletrólito (Fig. 5.15). Os perfis das curvas apresentadas na Figura 5.27 sugerem ainda que o mecanismo de redução de Ni^{2+} nos eletrodos de aço inoxidável e titânio não é alterado na presença de H_3BO_3 no eletrólito. Assim, o pico de corrente medido em potencial da ordem de $-0,49\text{V}$ foi registrado apenas para os eletrodos de aço inoxidável, embora um deslocamento desse potencial tenha sido observado.

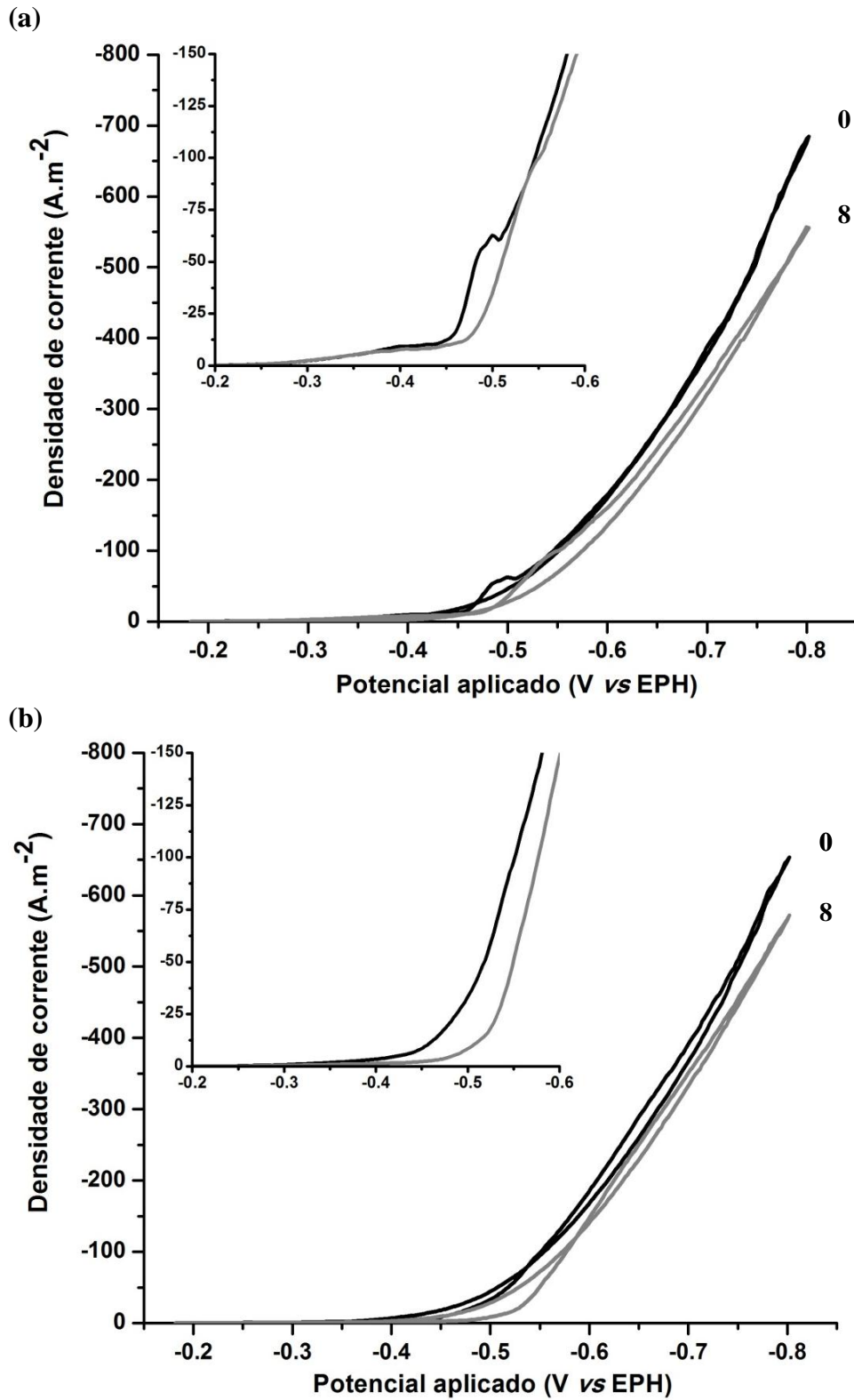


Figura 5.27: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel na presença e ausência de ácido bórico no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: pH 3, $85\text{g.L}^{-1}\text{Ni}^{2+}$, 60°C . Legenda: preto contínuo = $0\text{g.L}^{-1}\text{H}_3\text{BO}_3$; cinza = $8\text{g.L}^{-1}\text{H}_3\text{BO}_3$.

5.2.6. Efeito da adição de lauril sulfato de sódio

A Figura 5.28 apresenta os voltamogramas obtidos em eletrólito contendo 20, 10 e 0mg.L⁻¹ (referência) de lauril sulfato de sódio. Nenhuma diferença significativa foi observada nas condições de redução do Ni²⁺, independente do substrato. Esse efeito também foi observado em estudo realizados por Mohanty *et al.* (2009): a adição de 10 e 20mg.L⁻¹ de SLS ao eletrólito não apresentou efeito significativo no potencial de deposição do níquel. A Figura 5.28 indica também que as densidades de corrente de pico medidas na presença e na ausência de SLS no eletrólito são similares, o que sugere que o grau de adsorção dessas moléculas orgânicas na superfície do substrato é desprezível e, dessa forma, não há uma inibição da reação de deposição do íon metálico. Esses resultados estão em conformidade com as eficiências de corrente calculadas nos ensaios de eletrorecuperação, ou seja, a média de valores de eficiência de corrente permaneceu constante com a adição de diferentes concentrações de SLS no eletrólito, embora a presença desse aditivo tenha apresentado efeitos significativos na qualidade do produto.

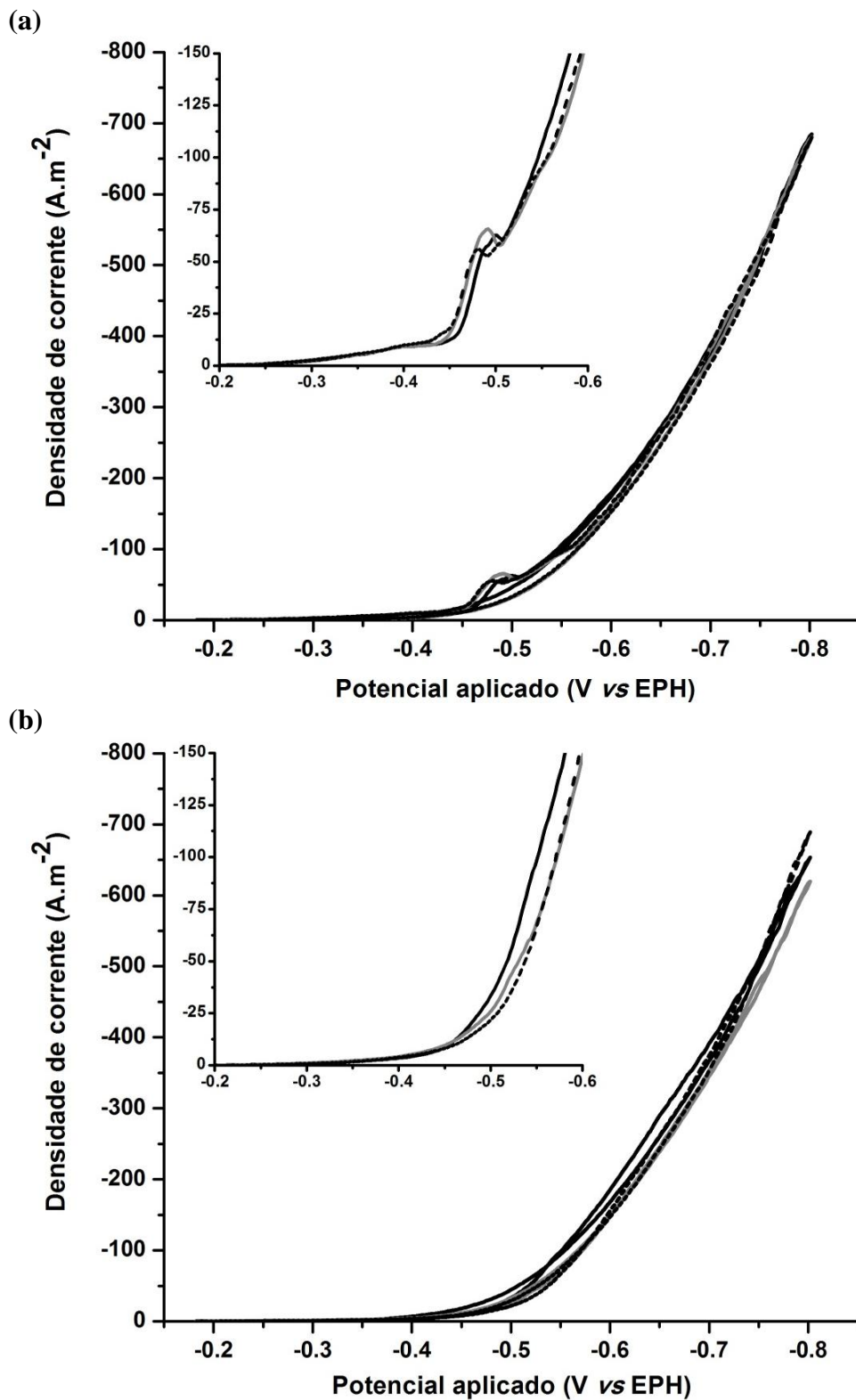


Figura 5.28: Voltametria cíclica (parte catódica) da eletrodeposição de níquel para diferentes concentrações de SLS no eletrólito utilizando eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 60°C . Legenda: preto contínuo = 0mg.L^{-1} SLS; cinza = 10mg.L^{-1} SLS ; preto tracejado = 20mg.L^{-1} SLS;

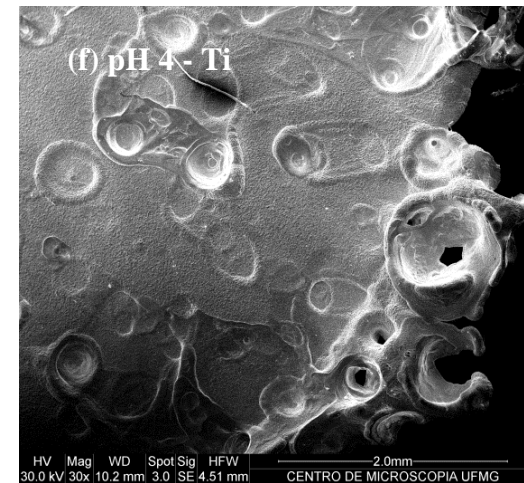
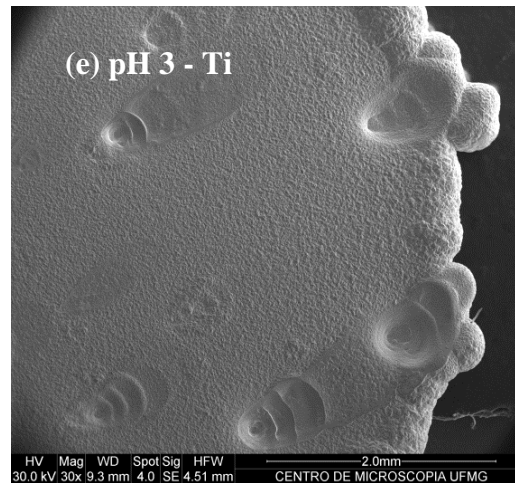
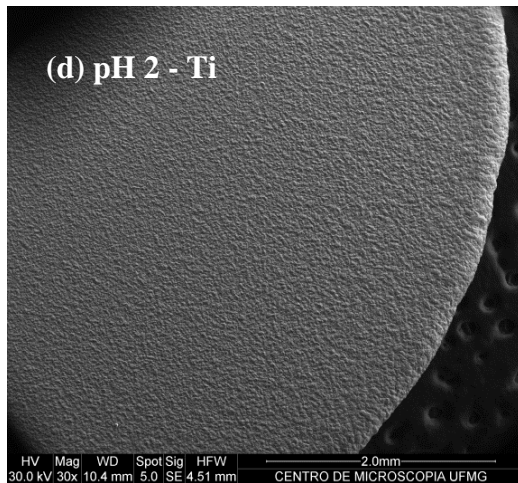
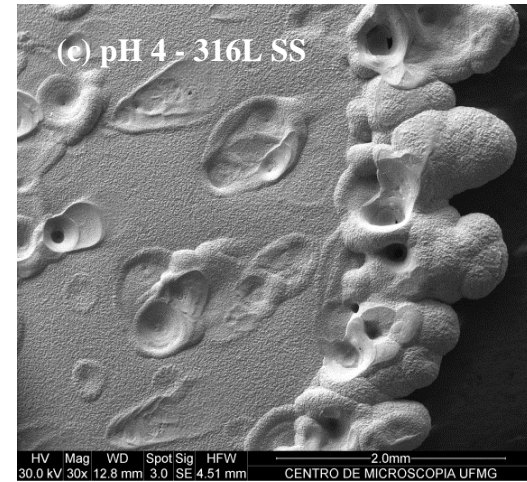
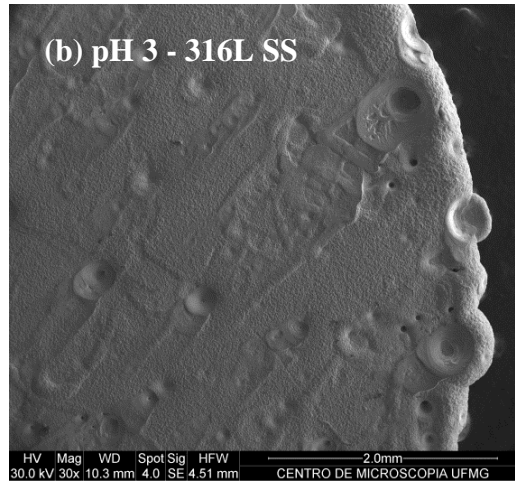
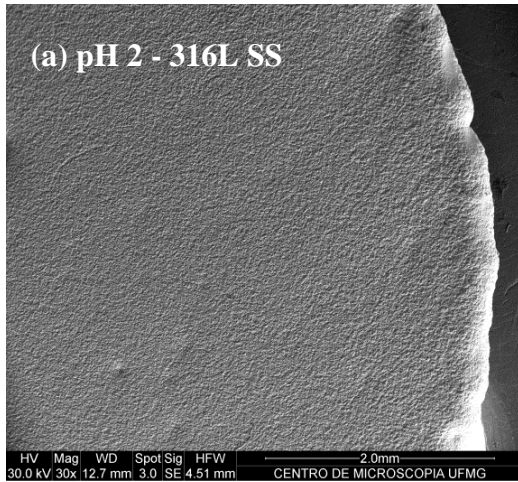
5.3. Morfologia dos depósitos de níquel

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas a partir de depósitos de níquel produzidos em diferentes composições do eletrólito e condições operacionais, para que fossem obtidas informações adicionais em relação às imagens macroscópicas apresentadas anteriormente. Foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis: pH do eletrólito, densidade de corrente, presença de Na^+ e adição de SLS e H_3BO_3 ao eletrólito.

5.3.1. Efeito do pH

A Figura 5.29 apresenta imagens de MEV com diferentes ampliações (30X e 1500X) de depósitos de níquel produzidos em pH 2-4 do eletrólito e em substrato de aço inoxidável e titânio. Conforme discutido anteriormente através da observação de imagens macroscópicas, o pH apresentou um grande efeito no produto, o que está de acordo com estudos realizados por Holm e O'Keefe (2000a). A partir da Figura 5.29(a-f), é possível observar diferenças na quantidade e tamanho de pites de hidrogênio presentes na superfície e no aspecto das bordas dos depósitos.

É bem estabelecido que a redução dos íons H^+ presentes na superfície do catodo leva à formação de bolhas de hidrogênio que atingem um tamanho crítico antes de se desprenderem da superfície (Gabe, 1997). Enquanto essas bolhas permanecem fixadas na superfície, uma interrupção do crescimento dos cristais de níquel acontece nessa região, formando zonas circulares que podem ser observadas em imagens ampliadas, como na Figura 5.29(a-f). Durante o processo de eletrorecuperação, as bolhas se formam e se desprendem continuamente, podendo alterar a direção do crescimento dos cristais de níquel ao seu redor para ângulos diferentes de 90° em relação ao substrato. Essa mudança da direção pode ser observada na Figura 5.29 (a-f), onde os cristais de níquel parecem crescer no sentido do fluxo vertical das bolhas, próximo às regiões circulares onde elas são formadas. A Figura 5.29 (g-l) indica que a variação do pH entre valores de 2 a 4 não alterou de forma significativa o tamanho dos cristais de níquel, embora possa ser observado um pequeno aumento do tamanho médio em pH 2 no depósito produzido em eletrodo de titânio. A confirmação dessa hipótese pode ser investigada em trabalhos futuros a partir de análises metalográficas de seções polidas das diferentes amostras.



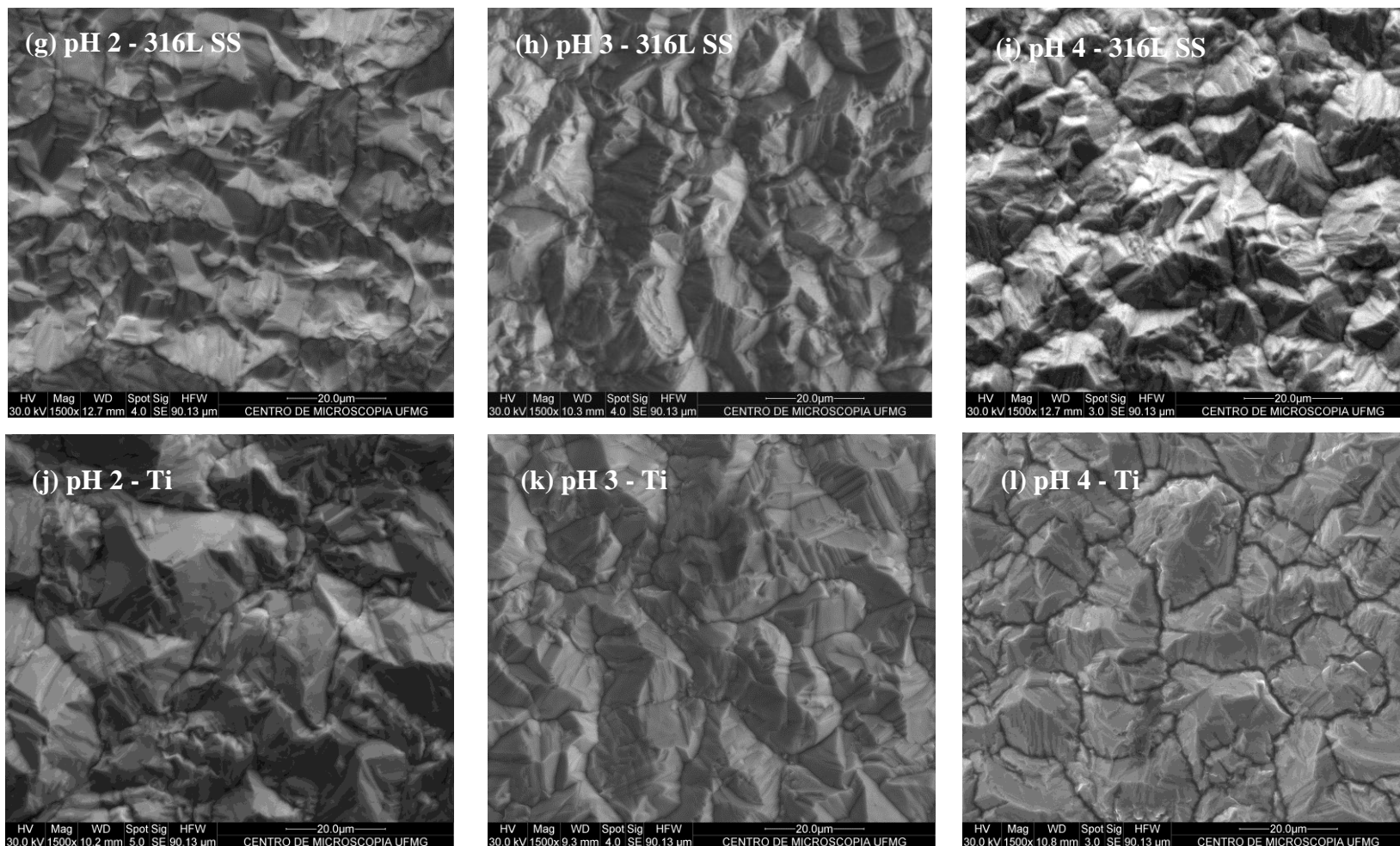


Figura 5.29: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes valores de pH do eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

5.3.2. Efeito da densidade de corrente

A Figura 5.30 apresenta imagens de MEV com diferentes ampliações (30X e 1500X) de depósitos de níquel produzidos em densidade de corrente aplicada de 400A.m^{-2} em substrato de aço inoxidável e titânio. A partir das imagens macroscópicas discutidas anteriormente, o aumento da densidade de corrente aplicada parece não ter afetado significativamente a qualidade dos depósitos de níquel. No entanto, imagens de MEV desses depósitos (Figura 5.30 (a-b)) indicam uma ligeira redução da quantidade de pites de hidrogênio com o aumento da densidade de corrente para 400A.m^{-2} . Dessa forma, as superfícies dos depósitos são mais suaves quando obtidos em 400A.m^{-2} quando comparados a densidade de corrente aplicada de 300A.m^{-2} (Figura 5.29 (b,e)). É conhecido que a reação de redução de hidrogênio é controlada por transferência de massa (Kittelty, 2002) e, dessa forma, o aumento da densidade de corrente não aumenta a taxa da evolução de hidrogênio na mesma proporção que favorece a taxa de redução do níquel. Isso pode justificar a diminuição da quantidade de pites observada pelas imagens de MEV e a tendência ao aumento da eficiência de corrente em depósitos de níquel produzidos com densidade de corrente igual a 400A.m^{-2} . Além disso, as imagens de MEV confirmaram que, nesse caso, os depósitos produzidos em catodo de titânio são aparentemente mais suaves que aqueles produzidos em catodo de aço inoxidável nas mesmas condições de operação.

Em geral, o tamanho médio dos cristais diminui com o aumento da densidade de corrente. No entanto, o oposto foi observado neste trabalho, conforme indica a Figura 5.30 (c-d). O mesmo resultado inesperado foi obtido por Kittelty (2002) em condições de operação próximas às utilizadas neste trabalho. O autor atribuiu a alteração do tamanho do cristal a uma mudança na taxa de crescimento lateral dos clusters provocada pelo aumento da densidade de corrente.

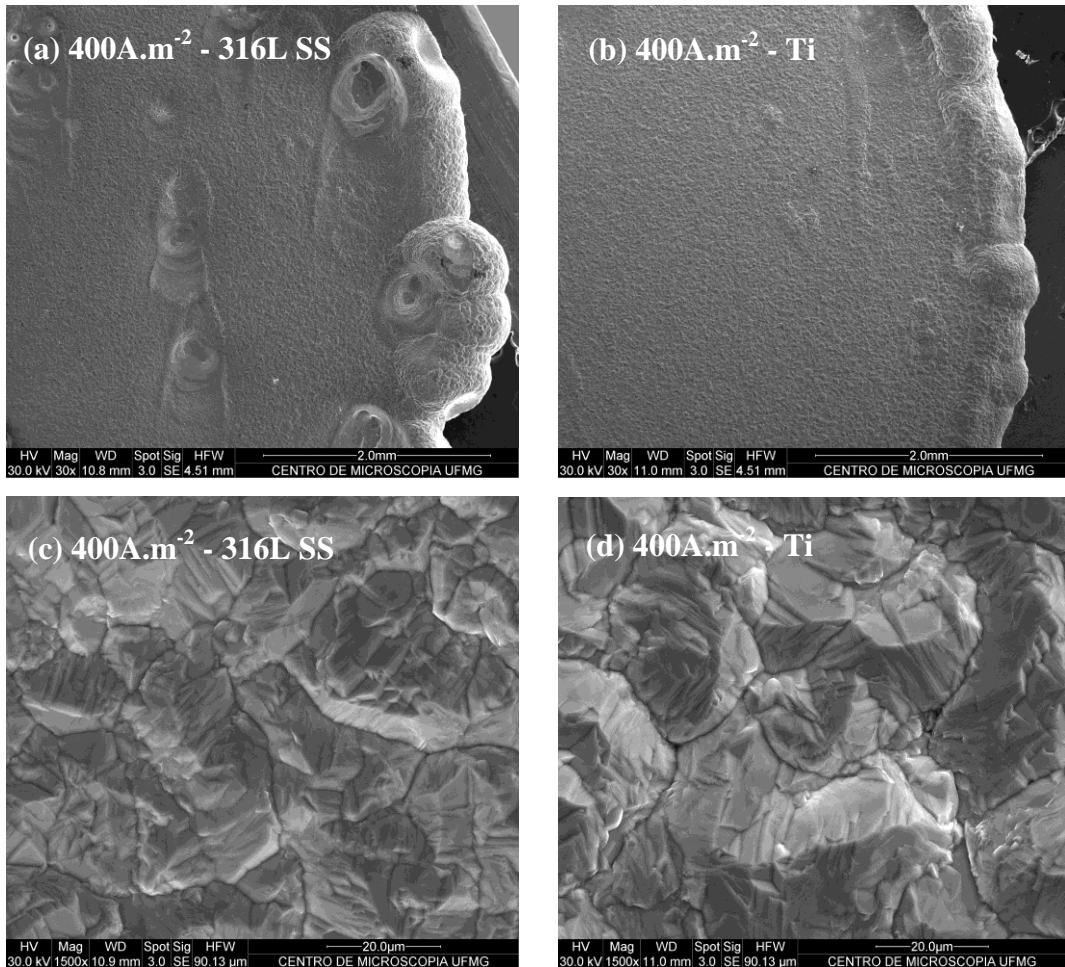


Figura 5.30: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes valores de densidade de corrente utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 60°C , 6h.

5.3.3. Efeito da presença de íons sódio

A Figura 5.31 apresenta imagens de MEV com diferentes ampliações (30X e 1500X) de depósitos de níquel produzidos na presença de 50g.L^{-1} de íons Na^+ na solução eletrolítica. A Figura 5.31(a-b) demonstra claramente o efeito positivo do íon sódio na qualidade dos depósitos, independente do tipo de substrato utilizado. Na presença de íons Na^+ no eletrólito, o depósito apresentou uma superfície mais suave, com menor quantidade de pites e bordas mais regulares. Tal aspecto observado para os depósitos metálicos pode estar associado ao impedimento causado pela presença dos íons Na^+ na interface reacional, assim dificultando a transferência de massa, tanto dos prótons quanto do íon Ni^{2+} , em direção ao catodo, conforme já foi discutido anteriormente.

Além disso, a Figura 5.31(c-d) indica que a adição de íons sódio ao eletrólito causou um aumento do tamanho dos grãos do depósito de níquel formados em ambos os substratos. O aumento do tamanho dos cristais provocou uma redução na microdureza dos depósitos obtidos nessas condições, conforme será discutido adiante neste trabalho.

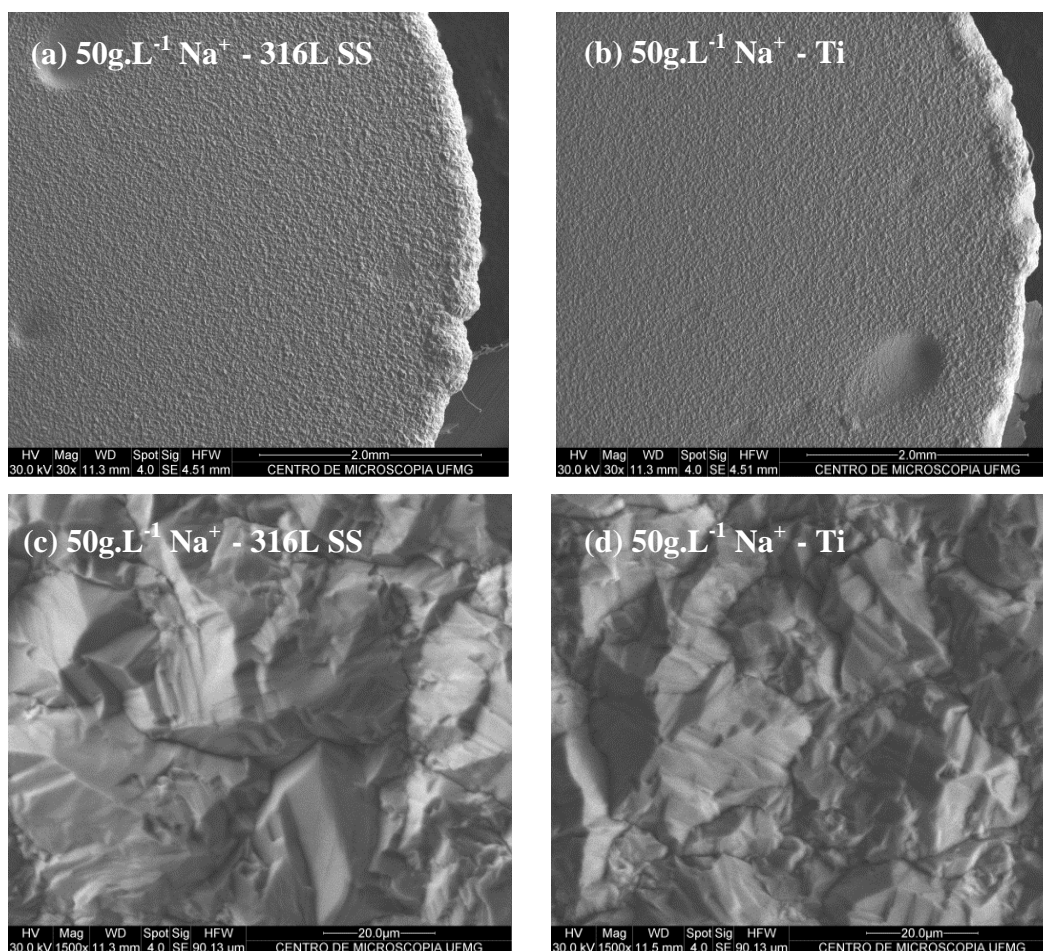


Figura 5.31: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes concentrações de íons sódio no eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Condições fixadas: 85g.L⁻¹ Ni²⁺, pH 3, 300A.m⁻², 60°C, 6h.

5.3.4. Efeito da adição de ácido bórico

A Figura 5.32 apresenta imagens de MEV com diferentes ampliações (30X e 1500X) de depósitos de níquel produzidos com 8g.L⁻¹ de ácido bórico no eletrólito. Embora não foi possível observar um efeito marcante na qualidade dos depósitos na presença de 8g.L⁻¹ de ácido bórico no eletrólito através das imagens macroscópicas, as imagens de MEV,

apresentadas na Figura 5.32(a-b), indicam que houve uma pequena diminuição na quantidade e na profundidade dos pites de hidrogênio na superfície. Além disso, a ampliação obtida com imagens de microscopia eletrônica permitiu diferenciar as bordas dos depósitos, que se apresentaram mais regulares na presença de ácido bórico.

Nenhum efeito no tamanho de grão do depósito de níquel foi observado com a adição de ácido bórico ao eletrólito, independente do tipo de substrato utilizado, conforme pode ser observado pela Figura 5.32(c-d). A confirmação dessa hipótese pode ser investigada em trabalhos futuros a partir de análises metalográficas de seções polidas das diferentes amostras.

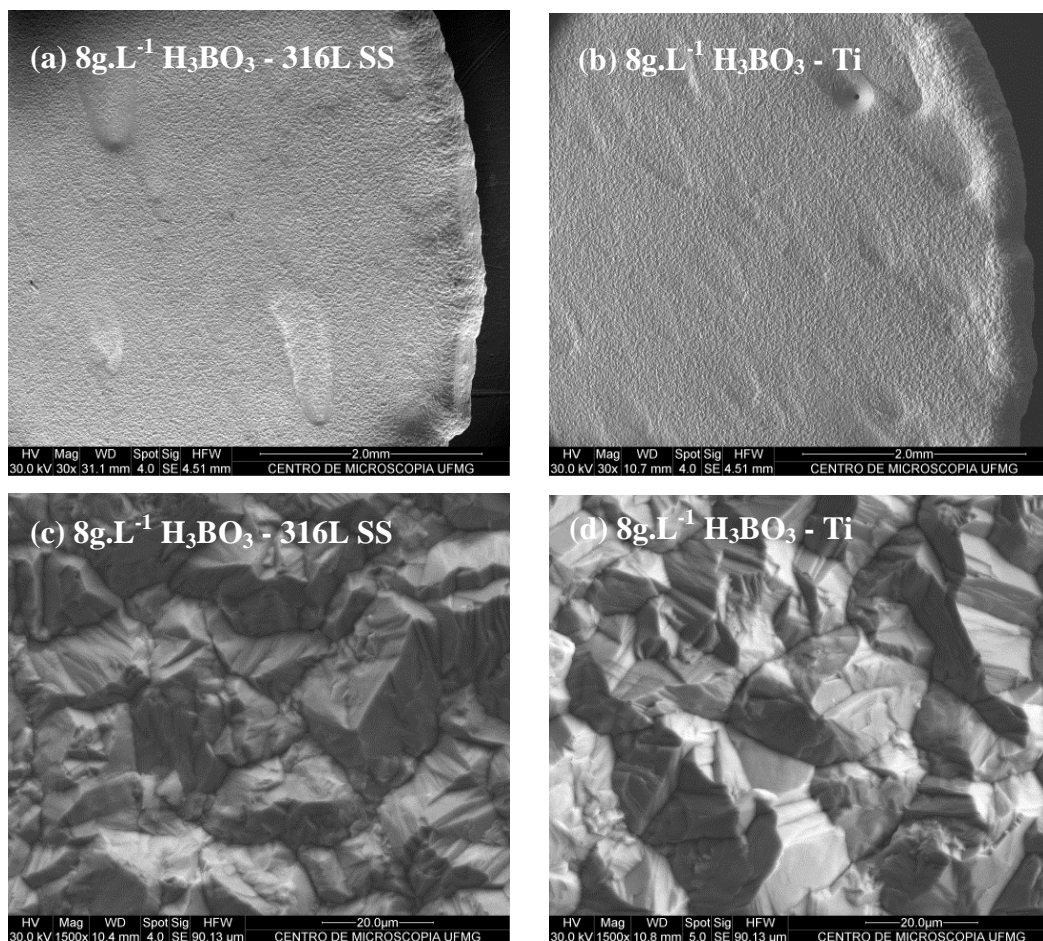


Figura 5.32: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes concentrações de ácido bórico no eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Condições fixadas: 85g.L⁻¹ Ni²⁺, pH 3, 300A.m⁻², 60°C, 6h.

5.3.5. Efeito da adição de lauril sulfato de sódio

A Figura 5.33 apresenta imagens de MEV com diferentes ampliações (30X e 1500X) de depósitos de níquel produzidos com 10mg.L^{-1} de SLS no eletrólito. A Figura 5.33(a-b) confirma o efeito positivo da adição de 10mg.L^{-1} de SLS no eletrólito na qualidade dos depósitos, como discutido anteriormente. Nessa condição, os depósitos apresentaram uma menor quantidade relativa de pites de hidrogênio e bordas mais regulares em ambos os substratos. A Figura 5.33(c-d) indica, ainda, que a adição de 10mg.L^{-1} de SLS no eletrólito não alterou de forma significativa o tamanho dos cristais de níquel, independente do tipo de substrato utilizado. A confirmação dessa hipótese pode ser investigada em trabalhos futuros a partir de análises metalográficas de seções polidas das diferentes amostras.

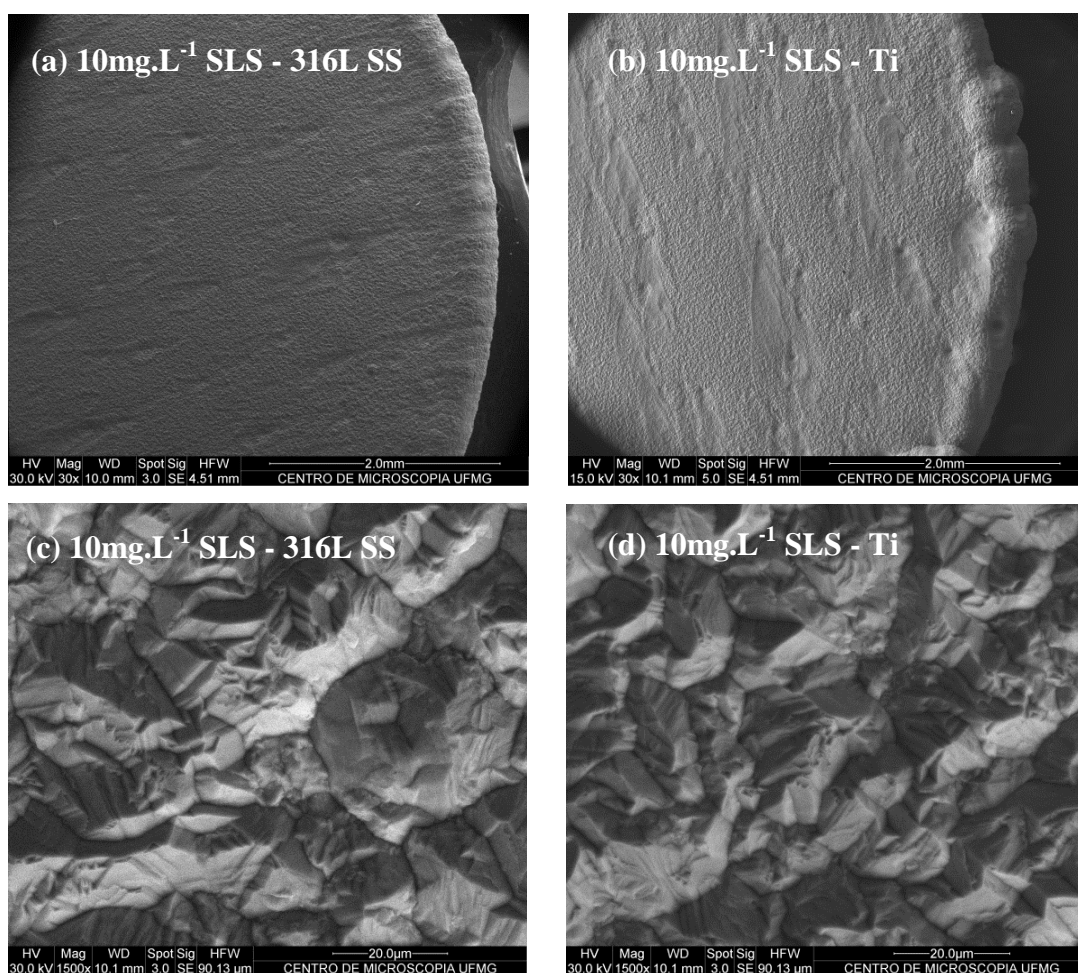
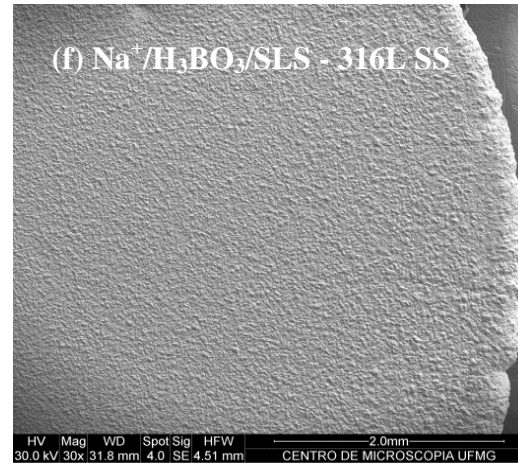
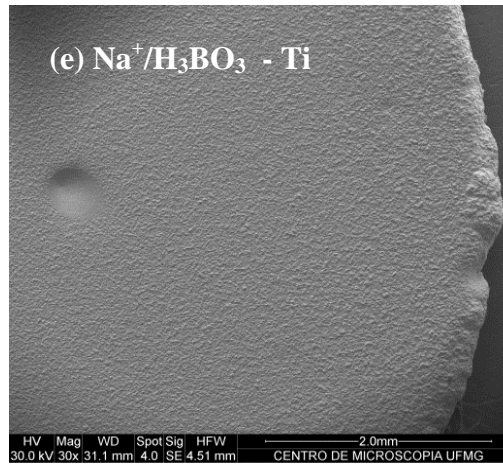
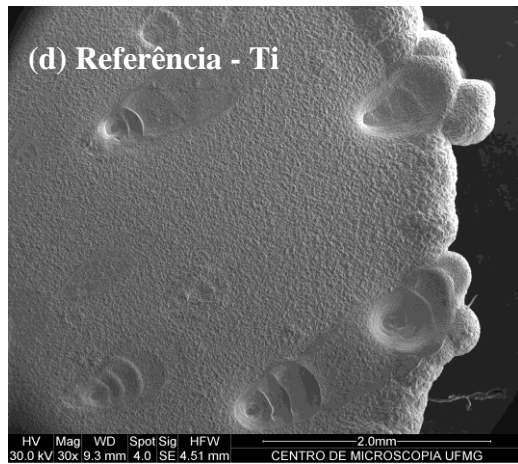
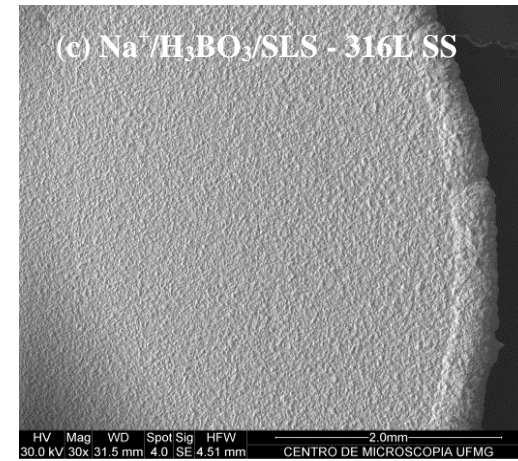
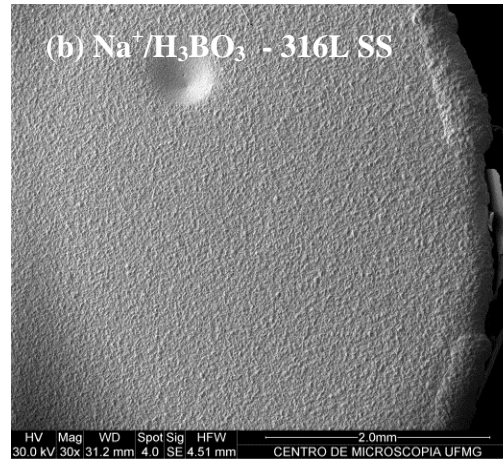
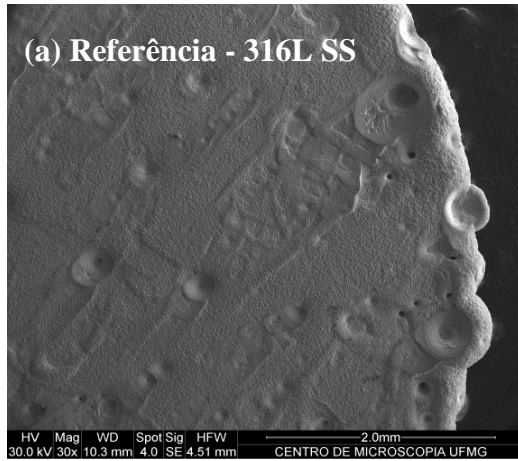


Figura 5.33: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos em diferentes concentrações de SLS no eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Condições fixadas: 85g.L^{-1} Ni^{2+} , pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C ,

6h.

5.3.6. Efeito combinado da impureza e aditivos

A Figura 5.34 apresenta imagens de MEV de depósitos de níquel formados na ausência e presença simultânea de $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3$ e $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$. As imagens demonstraram que ambas as combinações de aditivos e impureza têm efeito positivo na qualidade do depósito, independente do substrato, conforme já havia sido notado pelas imagens macroscópicas. É possível observar pela Figura 5.34(b,e) que a superfície dos depósitos de níquel produzidos na presença de 50g.L^{-1} de Na^+ e 8g.L^{-1} de H_3BO_3 é similar à superfície dos depósitos de níquel produzidos na presença individual de íons Na^+ (Figura 5.31 b,d) para ambos os substratos. Embora a combinação de 50g.L^{-1} de Na^+ , 8g.L^{-1} de H_3BO_3 e 10mg.L^{-1} de SLS não tenha resultado em melhorias no processo de eletrorrecuperação de níquel do ponto de vista energético, independente do substrato utilizado, os depósitos de níquel produzidos nessa condição são aparentemente mais suaves, com raros pites de hidrogênio na superfície e com bordas mais regulares (Figura 5.34 c,f). Além disso, tanto a presença de $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3$ quanto de $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$ no eletrólito causaram um pequeno aumento do tamanho dos cristais de níquel em ambos os substratos, conforme pode ser observado na Figura 5.34(g-l), o que pode estar relacionado ao efeito individual dos íons sódio, conforme previamente demonstrado.



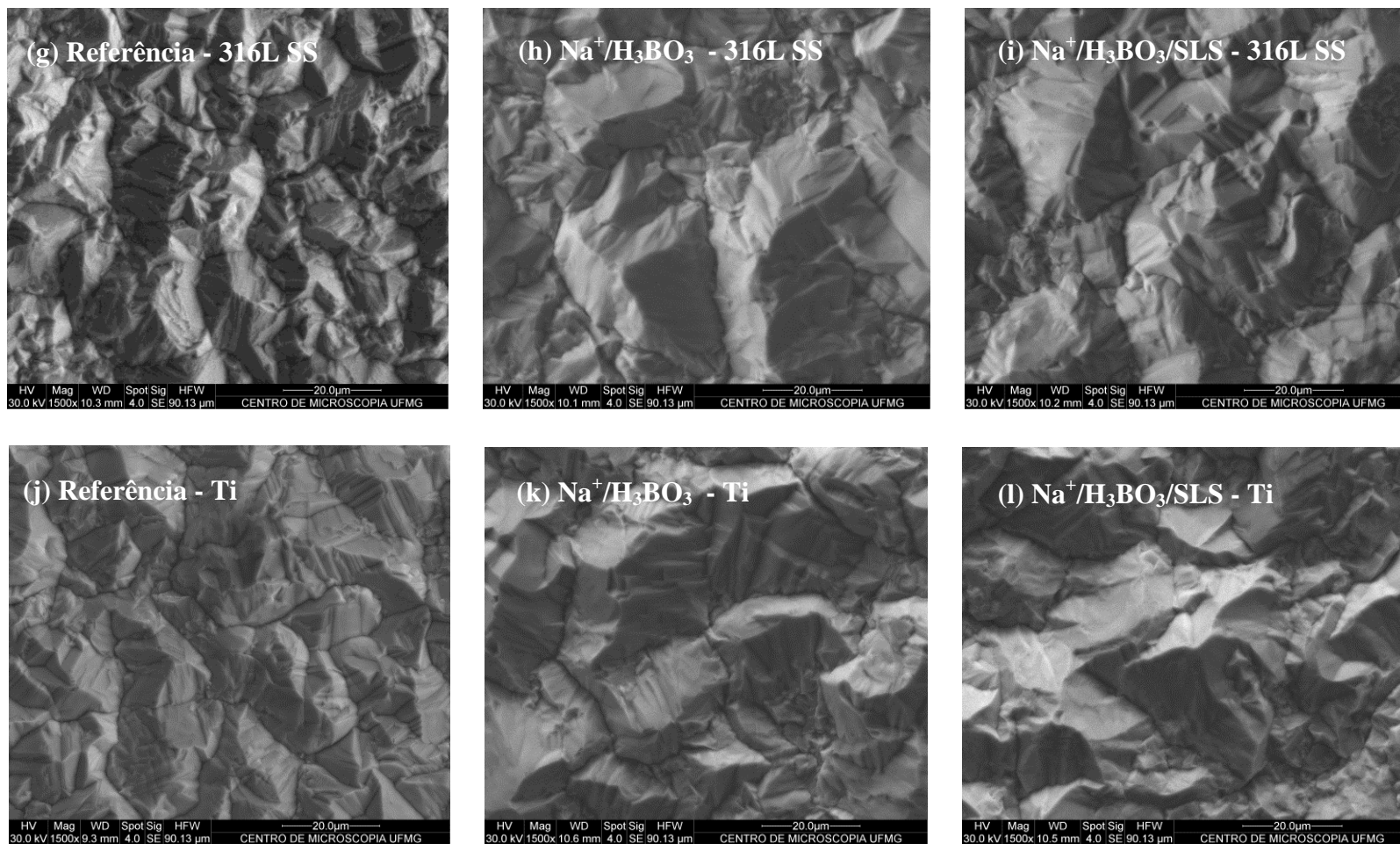


Figura 5.34: Microscopia eletrônica de varredura da superfície dos depósitos de níquel produzidos com a combinação de impureza (Na^+) e aditivos ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$) no eletrólito utilizando eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Condições fixadas (referência): $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, $\text{pH } 3$, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

5.4. Rugosidade dos depósitos de níquel

O efeito de características do eletrólito (*i.e.* presença de íons Na^+ e adições de H_3BO_3 e SLS) foi avaliado na rugosidade dos depósitos de níquel obtidos em substrato de aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Apenas os depósitos produzidos em eletrólito com pH 3 contendo 85g.L^{-1} de Ni^{2+} sob aplicação de 300A.m^{-2} de densidade de corrente foram caracterizados.

5.4.1. Efeito do substrato

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram utilizadas para uma observação visual e qualitativa da rugosidade da superfície dos depósitos de níquel em função do tipo de substrato e das características do eletrólito. Essas imagens mostram a natureza microestrutural da superfície dos depósitos, composta por protruções e depressões. Uma distribuição irregular de protruções e depressões foi observada em todos os depósitos analisados por AFM. A presença de uma pequena área de crescimento de níquel interrompido na superfície dos eletrodos (depressões, áreas azuis) está provavelmente associada aos pites de hidrogênio formados. Conforme já foi discutido em seções anteriores, a presença de bolhas de hidrogênio adsorvidas na superfície do catodo interrompe o fluxo de corrente, produzindo uma área na qual a deposição do níquel ocorre de maneira irregular. Em geral, a rugosidade média dos depósitos não apresentou diferença significativa em relação ao substrato utilizado. A análise da rugosidade média, R_a , cujos valores são apresentados na Tabela V.2 a seguir, confirmou valores médios aproximados para os depósitos produzidos em catodos de aço inoxidável ($R_a = 0,48 \pm 0,16\mu\text{m}$) e titânio ($R_a = 0,44 \pm 0,12\mu\text{m}$) na condição de referência (Figura 5.35). É bem estabelecido que, após o depósito atingir certa espessura, os efeitos do substrato não são mais evidentes e as variáveis operacionais e as características do eletrólito são os únicos fatores que controlam o crescimento dos cristais e, portanto, a rugosidade do depósito (Paunovic e Schlesinger, 2006), o que justifica a similaridade da rugosidade dos depósitos de níquel obtidos nas mesmas condições de operação, independente do substrato.

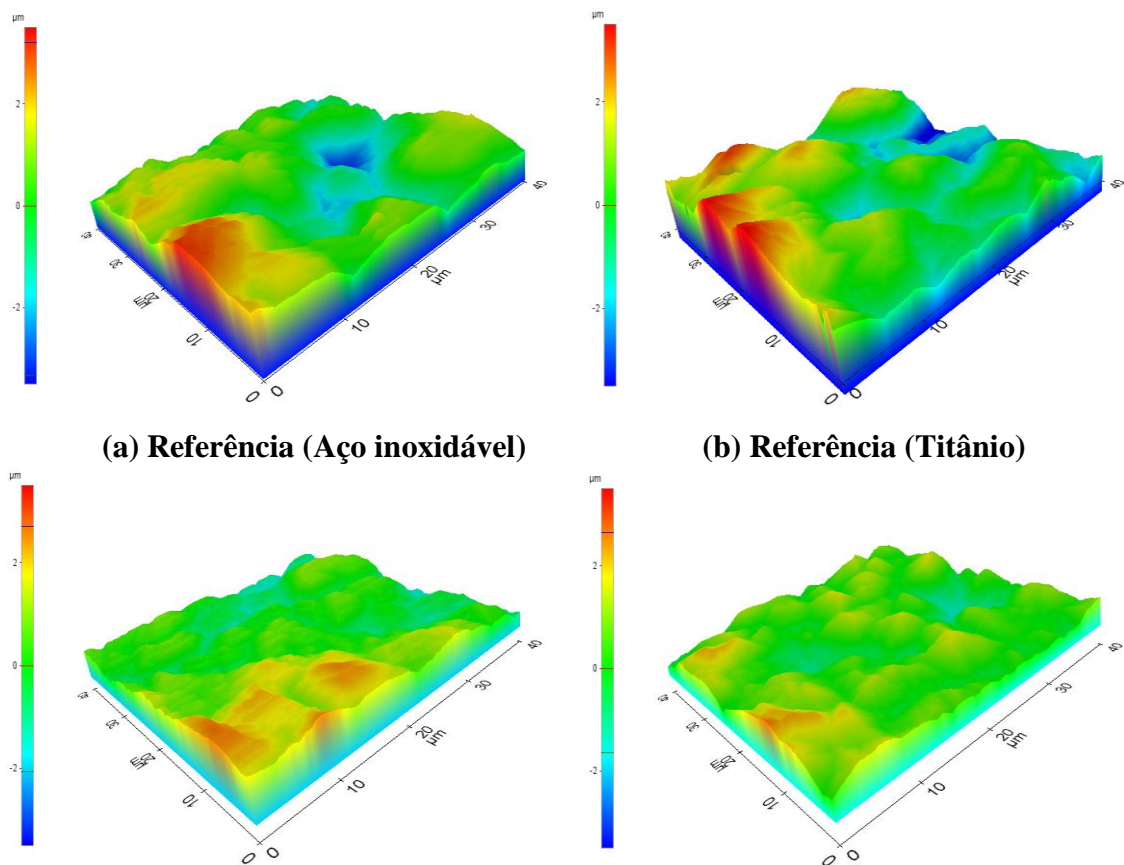


Figura 5.35: Imagens obtidas por AFM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) de depósitos de níquel produzidos em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas (Referência): $85\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, $300\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, 60°C , 6h.

A Tabela V.2 apresenta a rugosidade média (R_a) e a rugosidade (R_z), incluindo desvio padrão, de depósitos produzidos em diferentes condições. Conforme será discutido adiante através do perfil das imagens de microscopia de força atômica e dos valores médios de rugosidade, a rugosidade dos depósitos de níquel é influenciada pela composição do eletrólito, embora seja pouco afetada pelo tipo de substrato utilizado. A rugosidade R_z foi medida a fim de complementar os valores de rugosidade média, R_a . Como o valor de R_a representa a média da rugosidade em um comprimento de amostragem, se um pico ou um vale atípico estiver presente na superfície, o valor da média calculada não sofrerá grande alteração, podendo ocultar tal característica. Observa-se que os valores de rugosidade R_z apresentaram-se coerentes com os valores de rugosidade R_a , o que confirma a tendência dos efeitos observados por cada variável avaliada na rugosidade dos depósitos de níquel que serão discutidos a seguir.

Tabela V.2: Rugosidade (R_a e R_z) de eletrodepósitos de níquel obtidos em diferentes composições do eletrólito em substrato de aço inoxidável 316L e titânio grau 2.

Amostra	Aço inoxidável		Titânio	
	R_a (μm)	R_z (μm)	R_a (μm)	R_z (μm)
Referência	$0,48 \pm 0,16$	$0,76 \pm 0,36$	$0,44 \pm 0,12$	$0,85 \pm 0,15$
Na⁺	$0,61 \pm 0,14$	$0,90 \pm 0,23$	$0,68 \pm 0,17$	$0,90 \pm 0,25$
SLS	$0,42 \pm 0,21$	$0,69 \pm 0,20$	$0,48 \pm 0,09$	$0,83 \pm 0,36$
Na⁺/H₃BO₃	$0,62 \pm 0,25$	$1,01 \pm 0,38$	$0,69 \pm 0,15$	$1,27 \pm 0,26$
Na⁺/H₃BO₃/SLS	$0,47 \pm 0,20$	$0,77 \pm 0,32$	$0,57 \pm 0,15$	$0,79 \pm 0,16$

5.4.2. Efeito combinado da impureza e aditivos

A Figura 5.36 apresenta imagens de AFM de depósitos de níquel produzidos na presença de íons sódio no eletrólito. É possível observar um efeito evidente dos íons sódio no tamanho das protruções (área vermelha) e na rugosidade dos depósitos, independente do tipo de substrato. As medidas de R_a revelaram um aumento da rugosidade dos depósitos produzidos em eletrodo de aço inoxidável ($R_a = 0,61 \pm 0,14\mu\text{m}$) e em titânio ($R_a = 0,68 \pm 0,17\mu\text{m}$) (Tabela V.2), aumentos estes que correspondem a 27 e 54%, respectivamente. É bem estabelecido que a rugosidade da superfície aumenta com o aumento do tamanho dos grãos de filmes metálicos, o que é compatível com o possível aumento do tamanho de grão do depósito de níquel produzido na presença de íons sódio no eletrólito, conforme foi observado nas imagens de MEV (Figura 5.31 c-d).

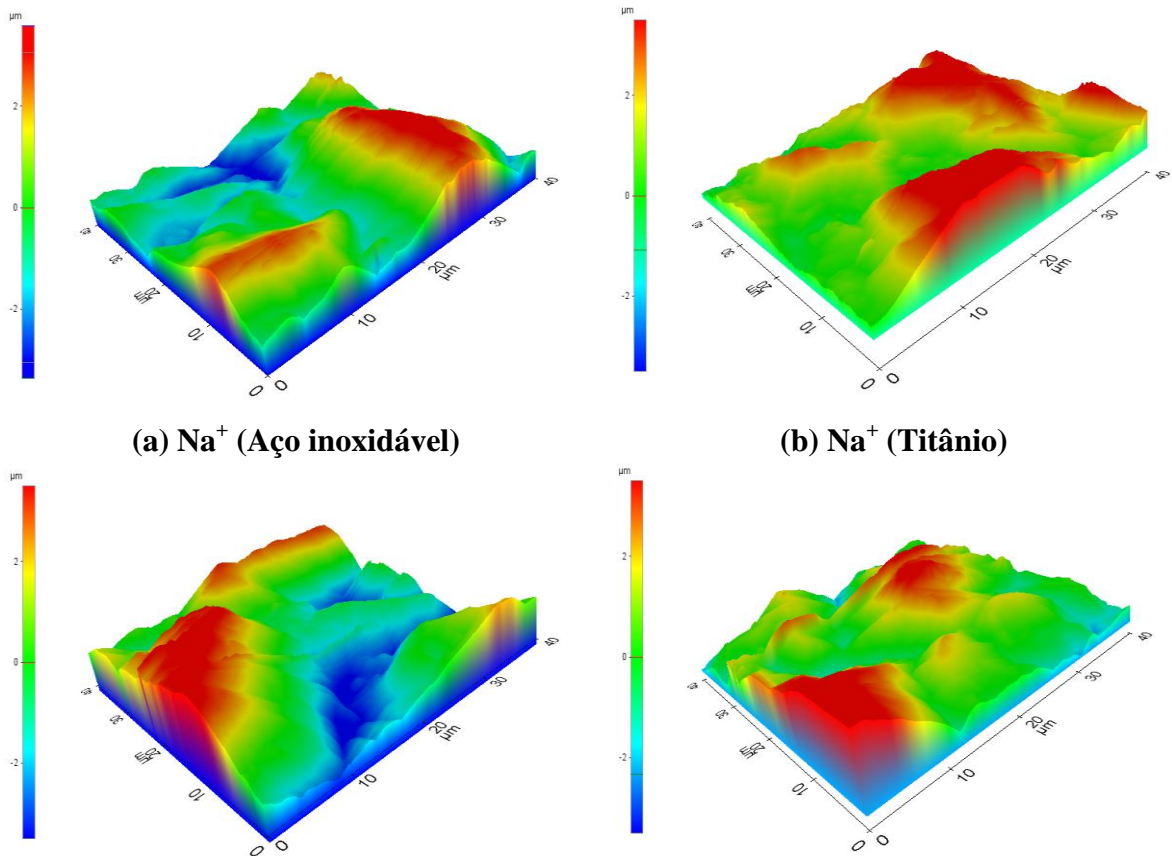


Figura 5.36: Imagens obtidas por AFM (40µm x 40µm) de depósitos de níquel produzidos na presença de íons sódio no eletrólito e em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas (Referência): 85g.L⁻¹ Ni²⁺, pH 3, 300A.m⁻², 60°C, 6h.

A Figura 5.37 apresenta imagens de AFM de depósitos de níquel produzidos na presença combinada de íons sódio e ácido bórico no eletrólito. O efeito dessa combinação foi bastante similar ao observado na presença individual de íons sódio: aumento do tamanho das protruções e dos valores médios de rugosidade, independente do substrato. Na presença de Na⁺ e H₃BO₃, a rugosidade média dos depósitos de níquel produzidos em aço inoxidável ($R_a = 0,62 \pm 0,25\mu\text{m}$) e em titânio ($R_a = 0,68 \pm 0,17\mu\text{m}$) foi equivalente aos valores médios observados quando apenas íons sódio estavam presentes no eletrólito. Uma vez que o tamanho dos grãos do depósito de níquel não foi alterado de forma significativa pelo ácido bórico, o aumento da rugosidade neste caso pode ser atribuído ao efeito individual dos íons sódio.

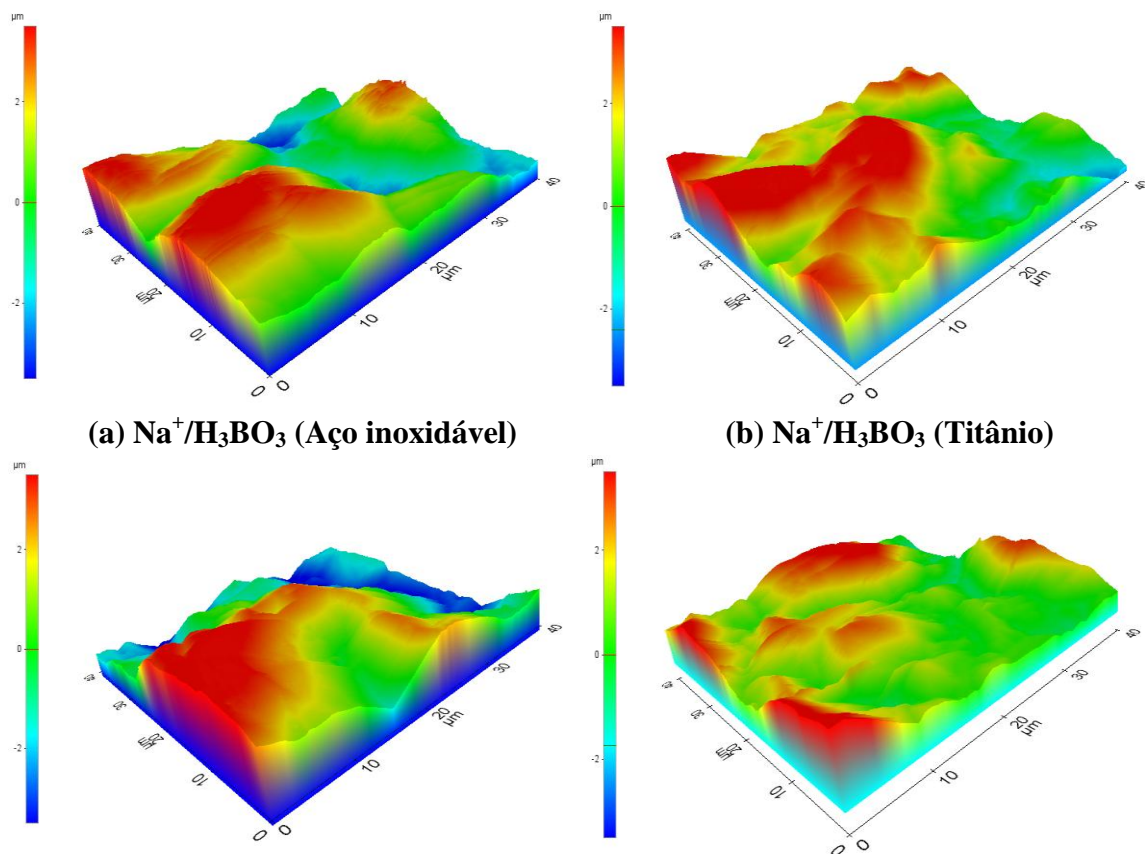


Figura 5.37: Imagens obtidas por AFM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) de depósitos de níquel produzidos na presença de íons sódio e ácido bórico no eletrólito e em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas (Referência): $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

Ao adicionar 10mg.L^{-1} de SLS ao eletrólito contendo íons sódio e ácido bórico (Figura 5.38), o tamanho das protruções e a rugosidade média dos depósitos de níquel diminuiu. As medidas de R_a confirmaram uma redução dos valores médios dos depósitos produzidos em catodos de aço inoxidável ($R_a = 0,47 \pm 0,20\mu\text{m}$) e titânio ($R_a = 0,57 \pm 0,15\mu\text{m}$). Isso indica que mesmo a adição de uma pequena concentração de SLS a eletrólitos mais semelhantes aos industriais (isto é, com íons sódio e ácido bórico) resulta na formação de um depósito com superfície mais suave. É bem estabelecido que alguns compostos orgânicos sejam utilizados para limitar o crescimento de protruções (Kittely, 2002). Assume-se que as moléculas orgânicas são adsorvidas nas protruções da superfície do depósito por difusão convectiva e inibe o crescimento do metal nestes locais, permitindo, dessa forma, a produção de depósitos mais regulares. Além desses efeitos, os depósitos produzidos em eletrólitos contendo 50g.L^{-1} de Na^+ , 8g.L^{-1} de H_3BO_3 e 10mg.L^{-1} de SLS apresentaram

raros pites de hidrogênio na superfície e bordas mais regulares, conforme observado nas imagens de MEV.

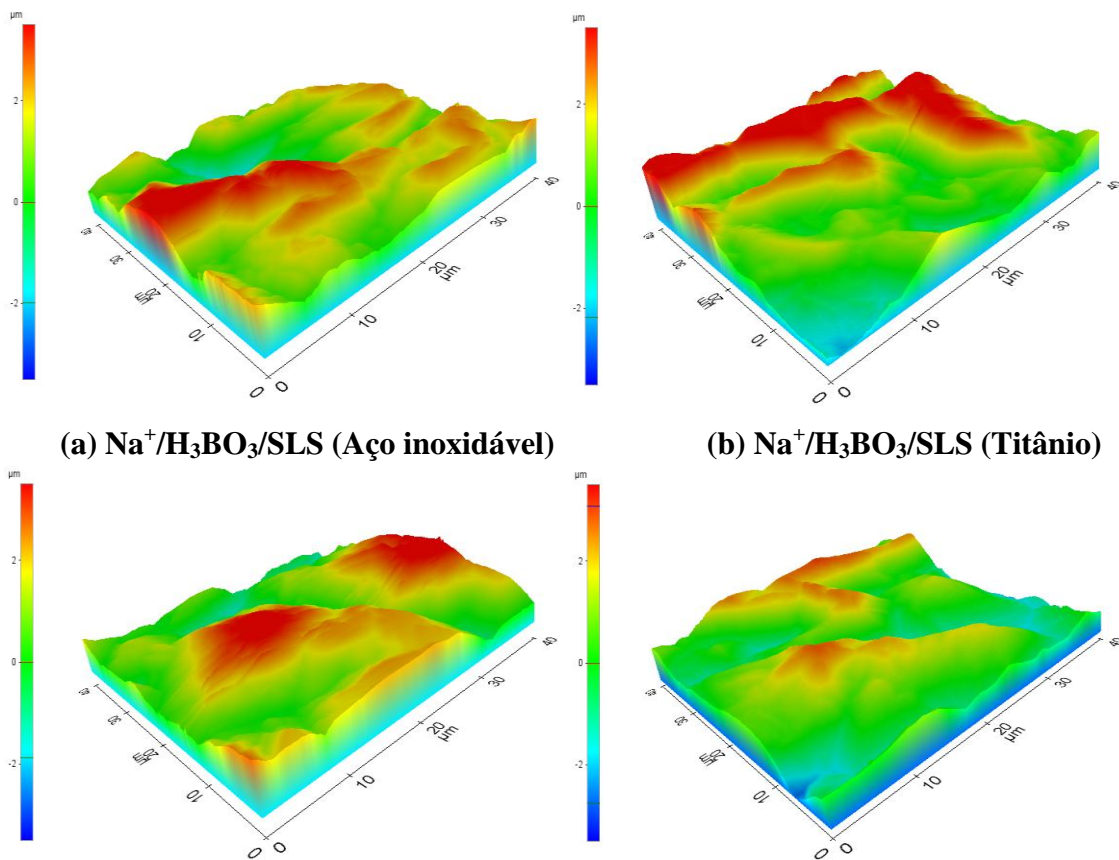


Figura 5.38: Imagens obtidas por AFM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) de depósitos de níquel produzidos na presença de íons sódio, ácido bórico e SLS no eletrólito e em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas (Referência): $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

A adição individual de 10mg.L^{-1} de lauril sulfato de sódio ao eletrólito, por sua vez, apresentou valores médios de rugosidade inferiores aos medidos quando esse aditivo foi combinado com Na^+ e H_3BO_3 na solução eletrolítica, o que confirma que o SLS parece ser responsável pela redução observada da rugosidade dos depósitos. No entanto, em relação à condição de referência, a adição de 10mg.L^{-1} de SLS no eletrólito não teve efeito significativo na rugosidade dos depósitos e no perfil da superfície (Figura 5.39). Nesse caso, foi produzido um depósito de níquel com rugosidade média, em aço inoxidável

($R_a = 0,42 \pm 0,21\mu\text{m}$) e em titânio ($R_a = 0,48 \pm 0,09\mu\text{m}$), semelhantes aos valores medidos na condição de referência.

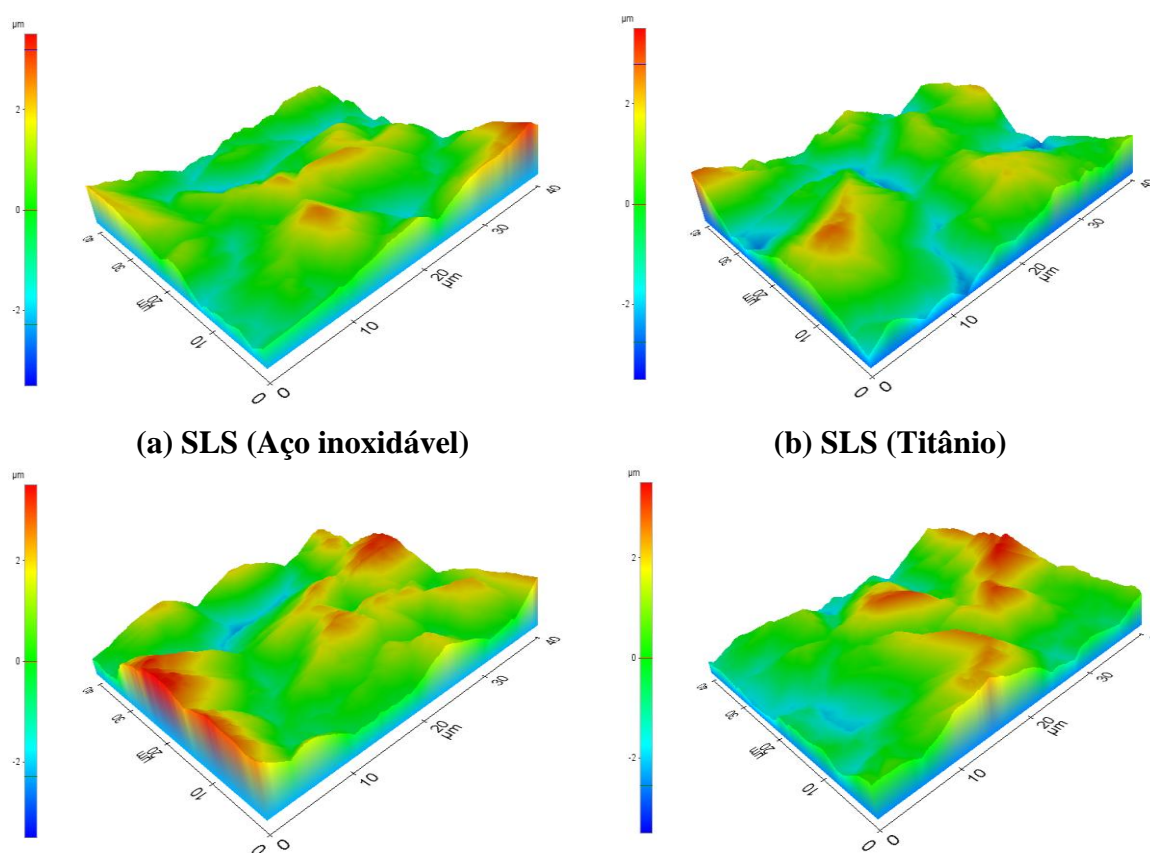


Figura 5.39: Imagens obtidas por AFM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) de depósitos de níquel produzidos na presença de SLS no eletrólito e em substrato de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas (Referência): $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

Os depósitos de níquel avaliados foram obtidos com 6h de eletrodeposição. Os resultados de rugosidade apresentaram um elevado desvio padrão. Ensaio realizado para depósitos produzidos durante 7-14 dias, como nas indústrias, podem apresentar diferentes valores de rugosidade, visto que a rugosidade continua a se desenvolver com o aumento da espessura do depósito. Mesmo assim, foi possível obter uma boa correlação entre os valores de rugosidade medidos com o perfil das imagens de AFM em cada condição avaliada.

5.5. Estrutura cristalina dos depósitos de níquel

A Figura 5.40 apresenta difratogramas de depósitos de níquel obtidos nos diferentes substratos. Os cristais de níquel eletrodepositados apresentaram uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, como esperado. Independentemente do tipo de substrato utilizado, observou-se o crescimento de cristais com as seguintes orientações preferenciais (ICCD 04-0850): (200), (111), (311) e (220). O mesmo resultado foi obtido em análises de depósitos de níquel realizadas por Mohanty *et al.* (2009) e Tripaty *et al.* (2001a). A predominância do plano (200) foi relacionada à formação de uma estrutura colunar (Kittelty, 2002). A Figura 5.40 indica que as orientações (311) e (220) apresentaram menores intensidades relativas. Portanto, não foi possível observar efeito do tipo de substrato na estrutura cristalina do depósito formado.

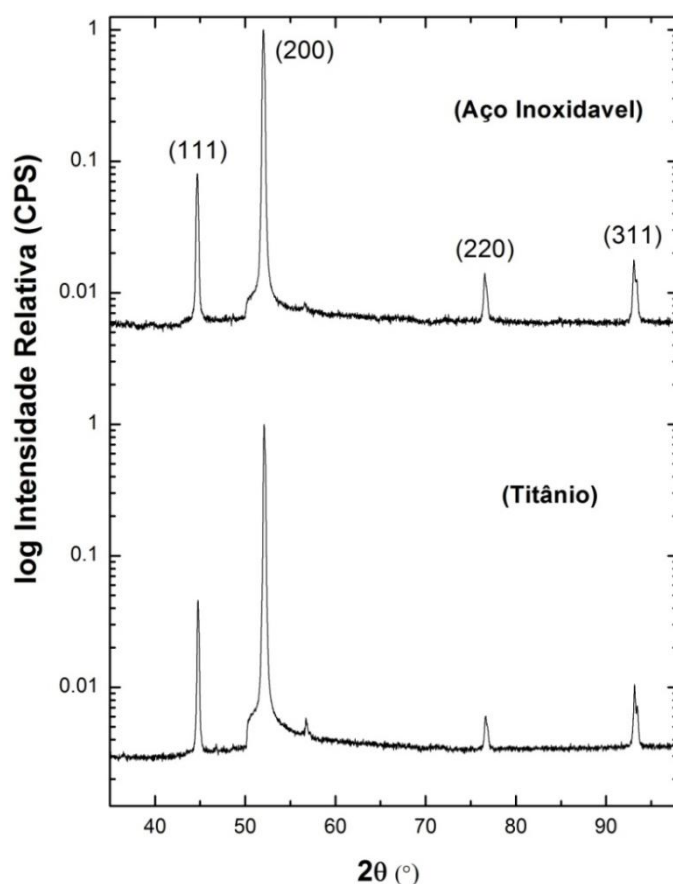
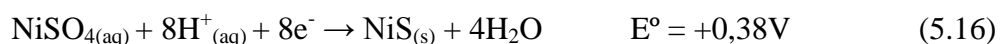


Figura 5.40: Difratogramas de depósitos de níquel obtidos em eletrodo de aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

A Figura 5.40 revela ainda um ombro no pico característico do plano (200) em aproximadamente 50° e um pequeno pico em aproximadamente 57°, principalmente quando o eletrodo de titânio foi utilizado, o que pode estar associado a uma possível electrocristalização de sulfeto de níquel (NiS) durante o processo, conforme equação 5.16:



O sulfeto de níquel apresenta picos principais de difração em valores 2θ iguais a 48,9° e 56,3° (ICDD 86-2280), os quais são muito próximos aos observados nos difratogramas. Além disso, foram identificados por MEV alguns pontos escuros na superfície dos depósitos de níquel, conforme Figura 5.41. A análise elementar semi-quantitativa desses pontos por EDS indicou a presença de níquel (Ni) e enxofre (S). Em conjunto, esses resultados sustentam a hipótese de que tenham sido formados pequenos cristais de NiS durante o processo de eletrorrecuperação.

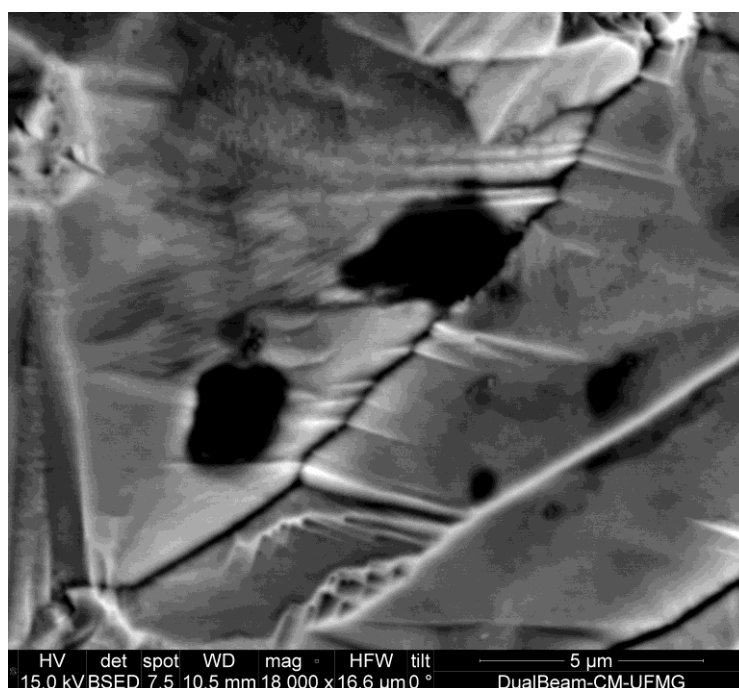


Figura 5.41: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de supostos cristais de NiS formados na superfície do depósito de níquel.

A formação de NiS durante o processo foi também investigada por meio da análise de depósitos obtidos em diferentes condições de pH. Em teoria, o equilíbrio da reação 5.16 é deslocado no sentido de formação dessa fase para maiores concentrações de H^+ (menor pH) no eletrólito. A Figura 5.42 apresenta os difratogramas obtidos em pH 2, 3 e 4 sob condições fixadas de densidade de corrente, temperatura e concentração de níquel no eletrólito. Não foi possível identificar com precisão a variação da intensidade relativa dos picos característicos do sulfeto de níquel (*i.e.* em aproximadamente $2\theta = 49$ e 56°), embora uma possível redução do pico próximo a 56° tenha ocorrido com o aumento do pH.

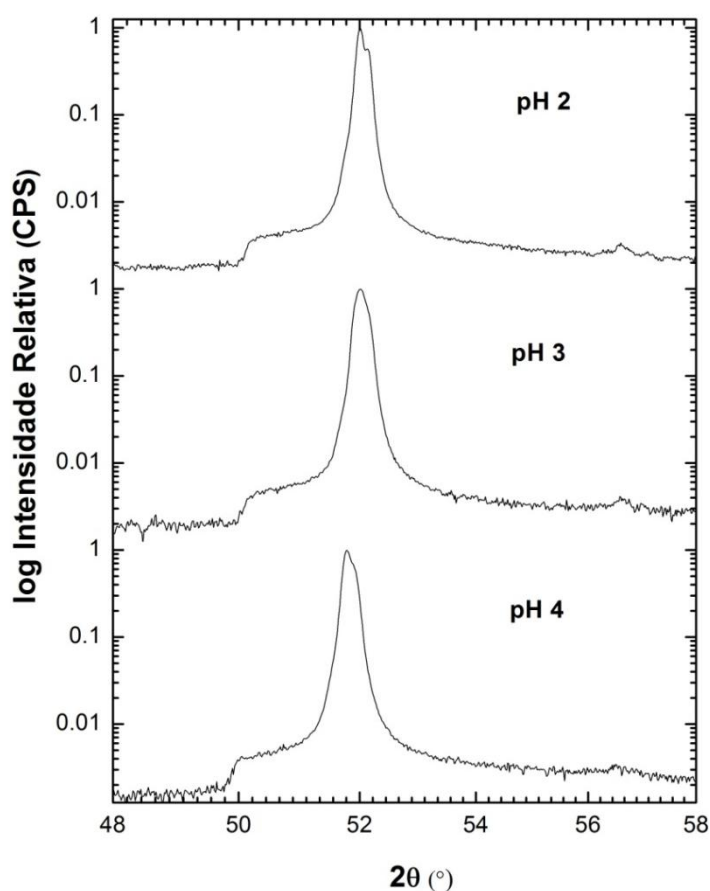


Figura 5.42: Difratogramas ampliados de depósitos de níquel obtidos em diferentes valores de pH em eletrodo de titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

Em seguida, foram avaliados os efeitos do pH, densidade de corrente, presença de íons sódio, lauril sulfato de sódio e combinação de aditivos e impureza presentes no eletrólito na estrutura cristalina do níquel eletrodepositado em aço inoxidável 316L e titânio grau 2. Em todos os casos, independentemente do tipo de substrato, os mesmos planos

crystallográficos foram observados. A mesma ordem de intensidade dos planos cristalográficos foi detectada na maioria dos casos, exceto com a combinação $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SLS}$ no eletrólito, o que indica que, de forma geral, não houve uma mudança relevante na estrutura cristalina dos depósitos com a alteração das variáveis avaliadas.

A Figura 5.43 apresenta difratogramas de níquel eletrodepositado em diferentes valores de pH do eletrólito. Foi observado que não há alteração da estrutura cristalina dos depósitos de níquel com a variação do pH, independentemente do substrato. Com o aumento do pH na faixa 2-4, apenas foi observado um pequeno aumento da intensidade do plano {220}. A Figura 5.44, por sua vez, indica que também não houve alteração significativa na estrutura cristalina dos depósitos com a variação da densidade de corrente de 300A.m^{-2} para 400A.m^{-2} , independentemente do substrato. Com o aumento da densidade de corrente, foi observado um ligeiro aumento da intensidade do plano {111} para o eletrodo de titânio e uma pequena redução da intensidade do plano {220} para ambos os substratos.

A presença de 50g.L^{-1} de íons sódio no eletrólito, por sua vez, causou um ligeiro aumento da intensidade do plano {220}, sobretudo para o eletrodo de aço inoxidável, e uma ligeira redução do plano {111} para o eletrodo de titânio (Figura 5.45), enquanto a presença de 8g.L^{-1} de ácido bórico promoveu um aumento das intensidades relativas dos planos {111} e {220}, no eletrodo de aço inoxidável, e do plano {311} em ambos os eletrodos (Figura 5.46). Já na presença de 10mg.L^{-1} de lauril sulfato de sódio no eletrólito, foi observada uma redução das intensidades dos planos {220} e {111} para o eletrodo de aço inoxidável, conforme Figura 5.47.

A Figura 5.48 apresenta difratogramas obtidos para as combinações de aditivos (10mg.L^{-1} de SLS e 8g.L^{-1} de H_3BO_3) e impureza (50g.L^{-1} de íons Na^+) no eletrólito. Ambas as combinações de aditivos e impureza avaliadas levaram à algumas alterações no padrão do difratograma, principalmente quando o substrato de aço inoxidável foi utilizado. Foi observado um aumento das intensidades relativas dos planos {111} e {220} e as orientações preferenciais mudaram para (200), (111), (220) e (311). Kittelty (2002) relatou um aumento da intensidade relativa para a orientação (111) quando os íons sódio foram adicionados ao eletrólito, embora esse efeito não tenha sido observado quando Na^+ foi adicionado individualmente ao eletrólito neste trabalho. Por outro lado, um pequeno

aumento do plano {220} pode ser uma contribuição tanto da presença de Na^+ quanto de H_3BO_3 , uma vez que foi constatado um pequeno aumento da intensidade relativa dessa orientação na presença individual de íons sódio e de ácido bórico no eletrólito. O crescimento de planos cristalográficos em diferentes direções é determinado tanto pela inibição do crescimento de determinados planos devido à presença ou adsorção de espécies na superfície do catodo, que impedem a mobilidade do ad-átomo, bem como pelo processo natural de crescimento competitivo (Amblard *et al.*, 1979). De forma geral, as taxas de crescimento são maiores para planos de maior energia, os quais geralmente são aqueles mais compactos (Guo e Searson, 2010). Conforme já foi mencionado, a amplitude de alteração das variáveis avaliadas neste trabalho não foi suficiente para que uma mudança relevante na estrutura cristalina dos depósitos fosse observada na maioria dos casos.

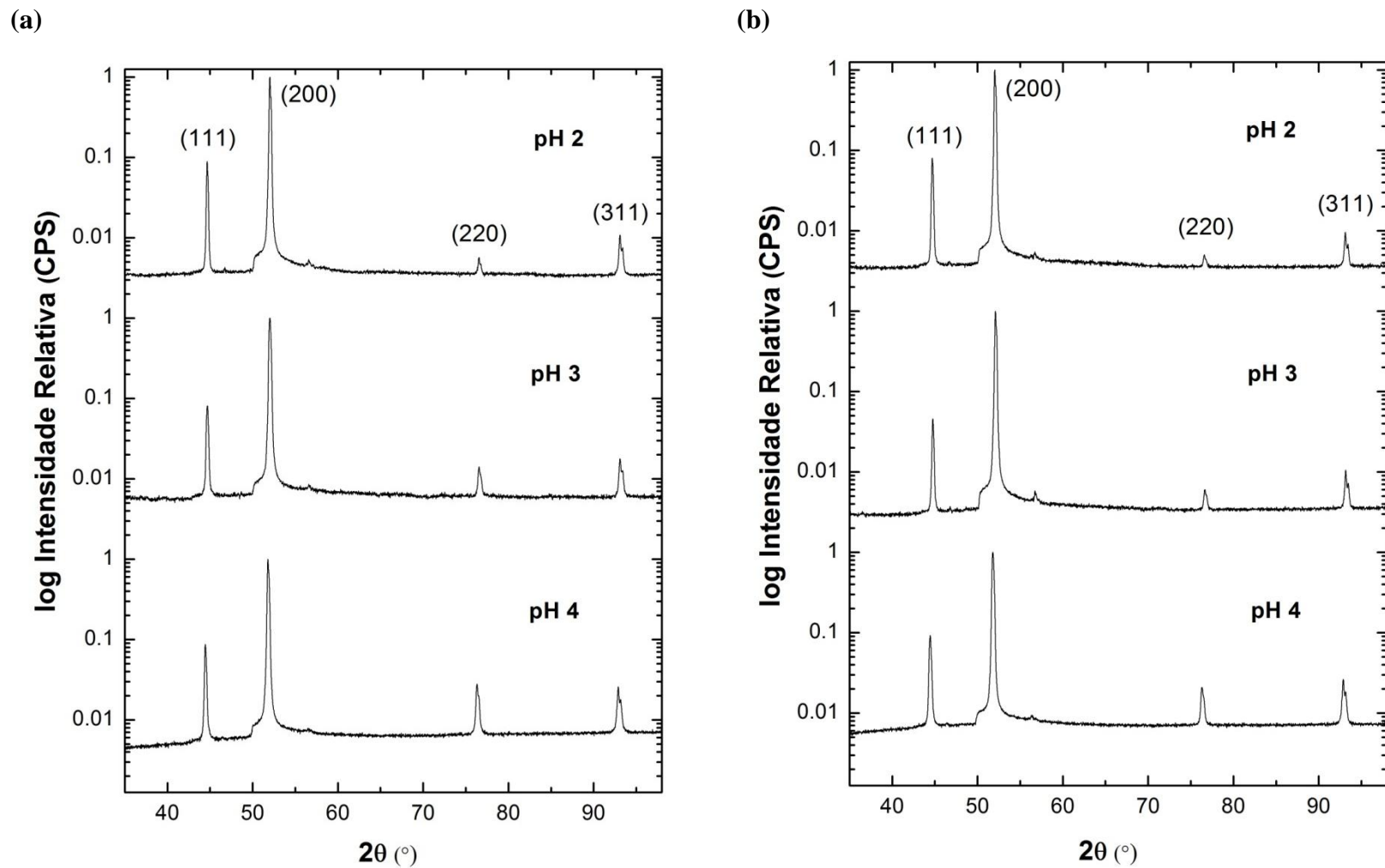


Figura 5.43: Difratomogramas de depósitos de níquel obtidos em diferentes valores de pH do eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

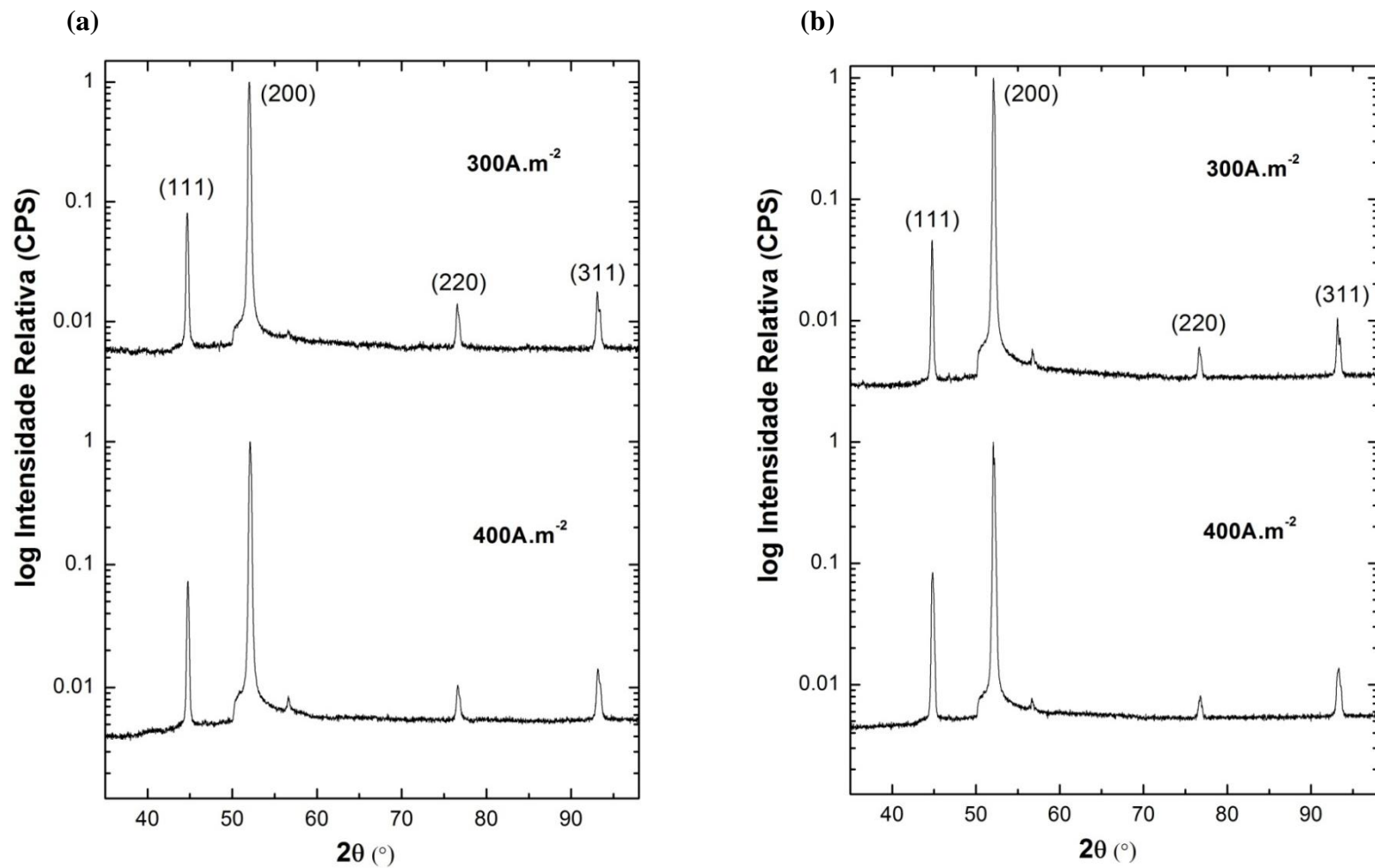


Figura 5.44: Difratoogramas de depósitos de níquel obtidos em diferentes valores de densidade de corrente em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: 85g.L⁻¹ Ni²⁺, pH 3, 60°C, 6h.

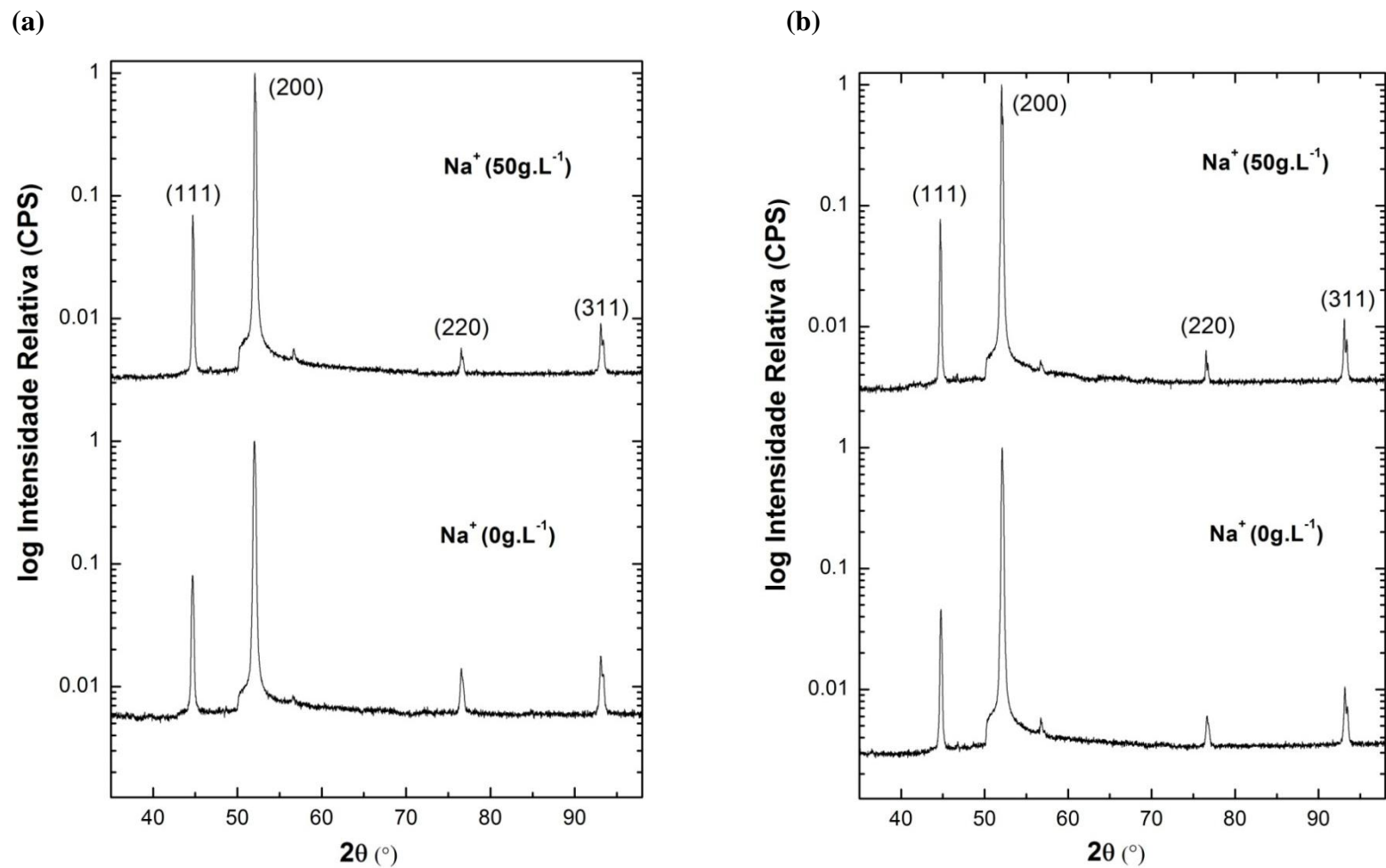


Figura 5.45: Difractogramas de depósitos de níquel obtidos em diferentes concentrações de íons sódio no eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85 \text{ g.L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$, pH 3, 300 A.m^{-2} , 60°C , 6h.

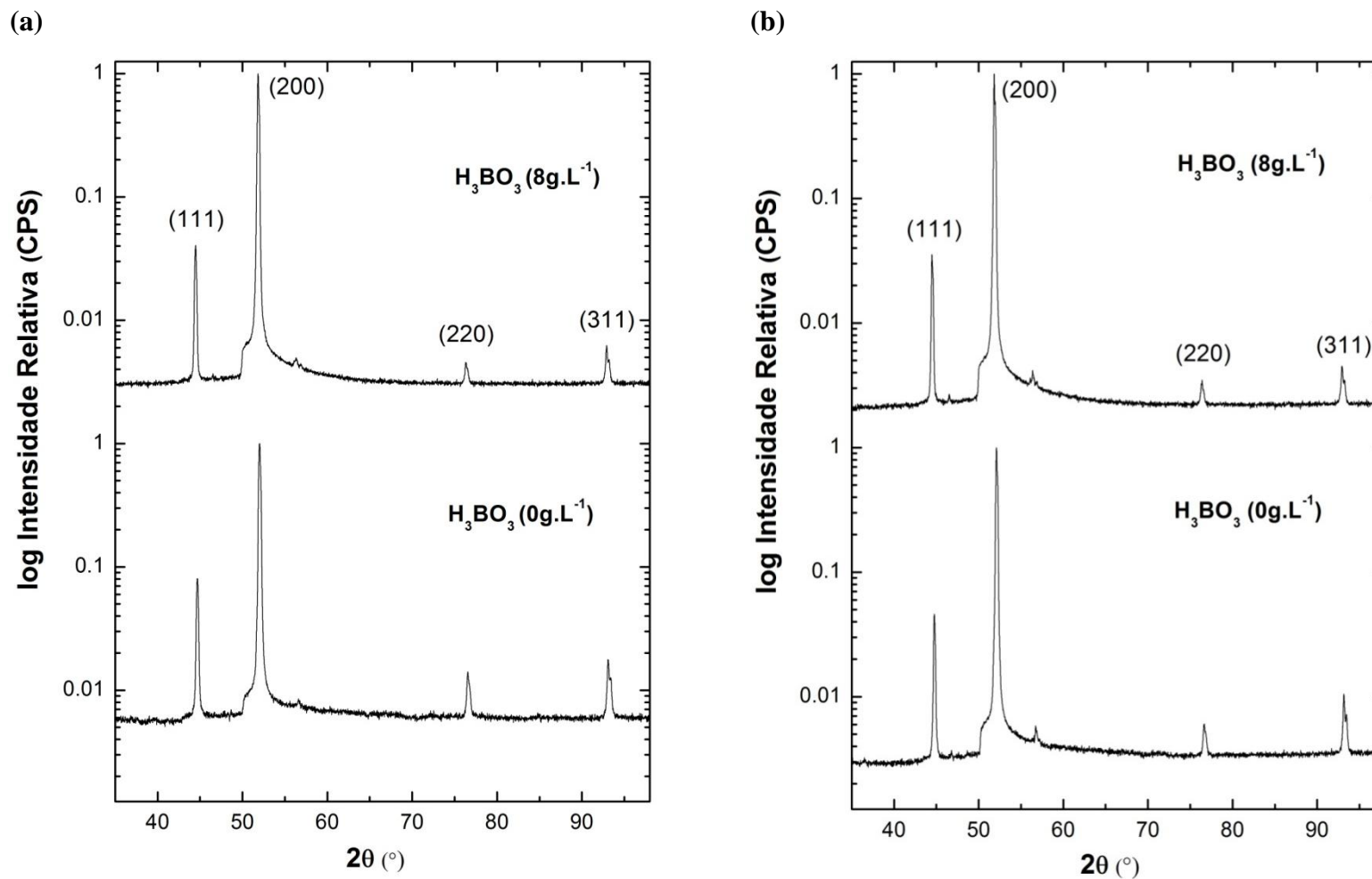
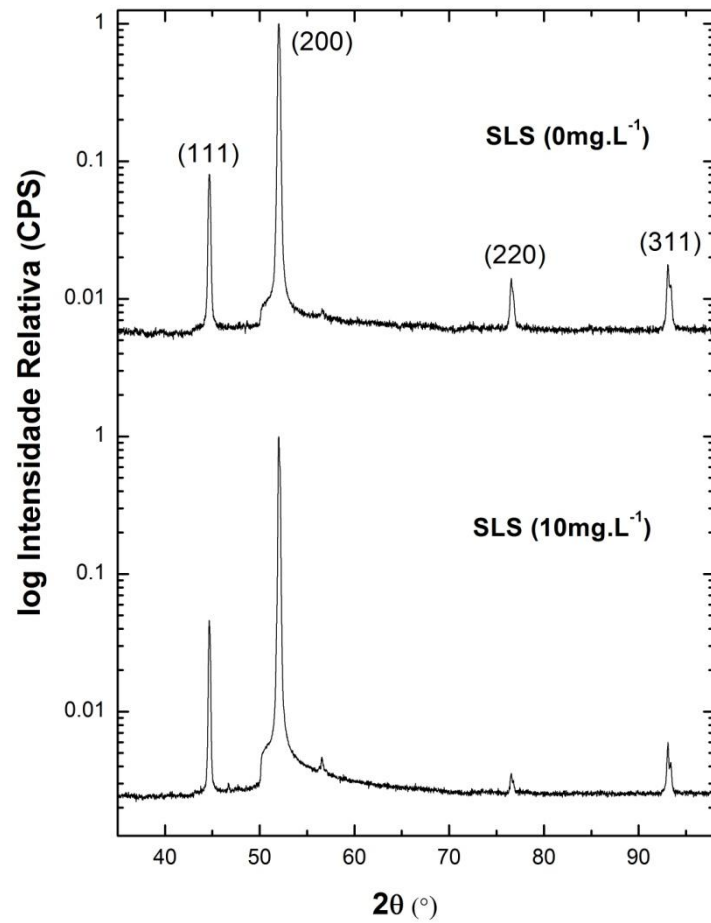


Figura 5.46: Difratogramas de depósitos de níquel obtidos em diferentes concentrações de ácido bórico no eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: $85\text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

(a)



(b)

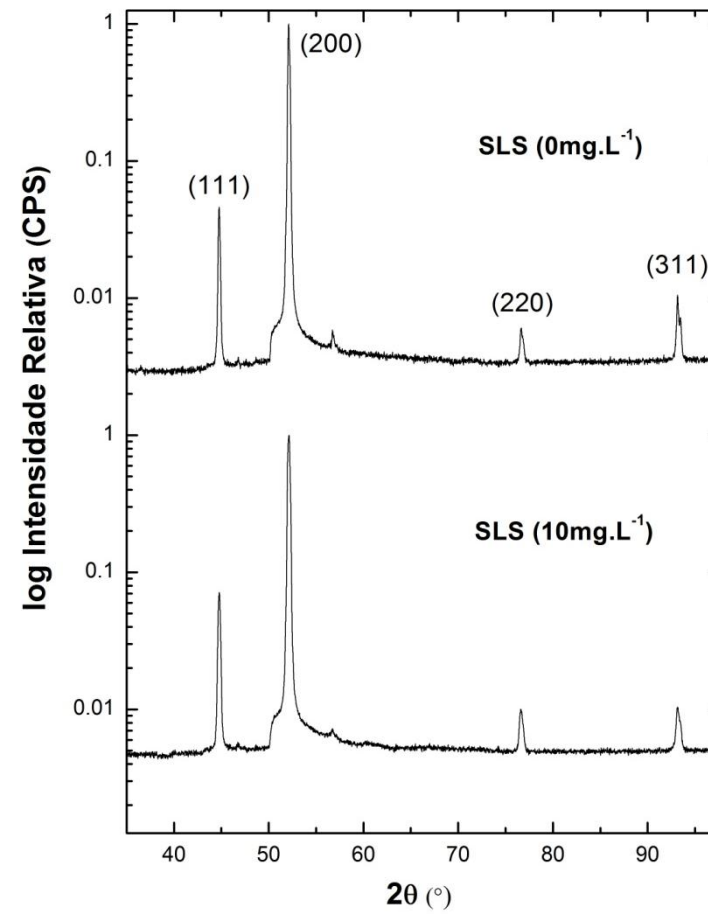


Figura 5.47: Difratogramas de depósitos de níquel obtidos em diferentes concentrações de lauril sulfato de sódio no eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas: 85g.L⁻¹ Ni²⁺, pH 3, 300A.m⁻², 60°C, 6h.

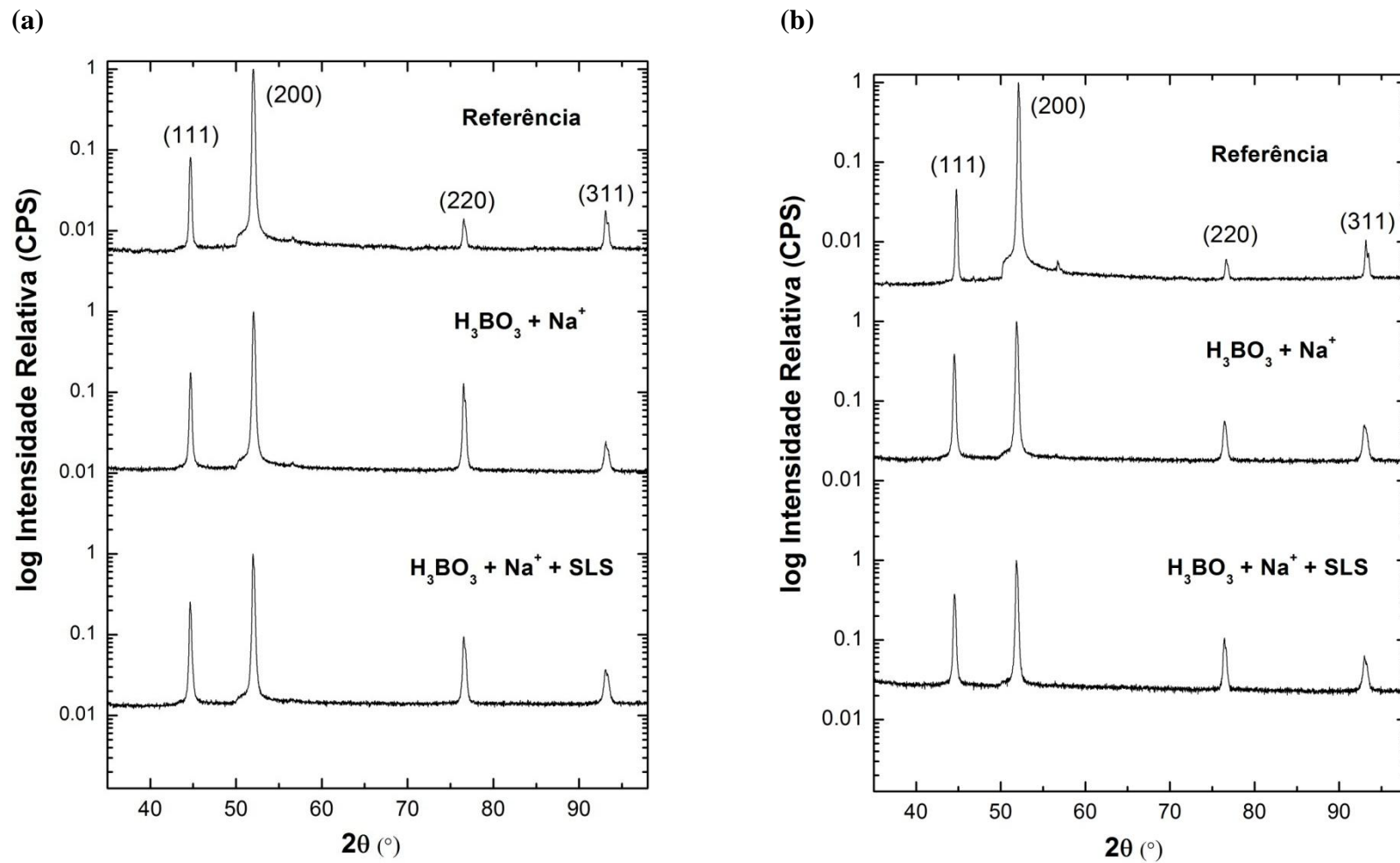


Figura 5.48: Difratomogramas de depósitos de níquel obtidos na presença combinada de aditivos e impureza no eletrólito em eletrodo de (a) aço inoxidável 316L e (b) titânio grau 2. Condições fixadas (Referência): 85g.L⁻¹ Ni²⁺, pH 3, 300A.m⁻², 60°C, 6h.

5.6. Microdureza dos depósitos de níquel

Os efeitos da presença de íons sódio, SLS e ácido bórico no eletrólito na microdureza dos depósitos de níquel produzidos em catodos de aço inoxidável 316L e titânio grau 2 foram avaliados de forma individual e combinada. A Figura 5.49 apresenta a microdureza média, incluindo desvio padrão, obtida para os depósitos produzidos em diferentes condições. Observa-se que a microdureza dos depósitos é influenciada pela composição do eletrólito, mas pouco afetada pelo tipo de substrato utilizado, o que também foi observado na análise de rugosidade. Os valores de microdureza obtidos para os dois tipos de substratos não apresentaram diferenças significativas, o que pode explicar as similaridades entre os produtos formados em catodos de aço inoxidável e titânio, conforme discutido nas análises por MEV, AFM e difração de raios-X. A microdureza média dos depósitos de níquel foi de $125 \pm 14 \text{Kgf.mm}^{-2}$ para o eletrodo de aço inoxidável e de $131 \pm 17 \text{Kgf.mm}^{-2}$ para o eletrodo de titânio.

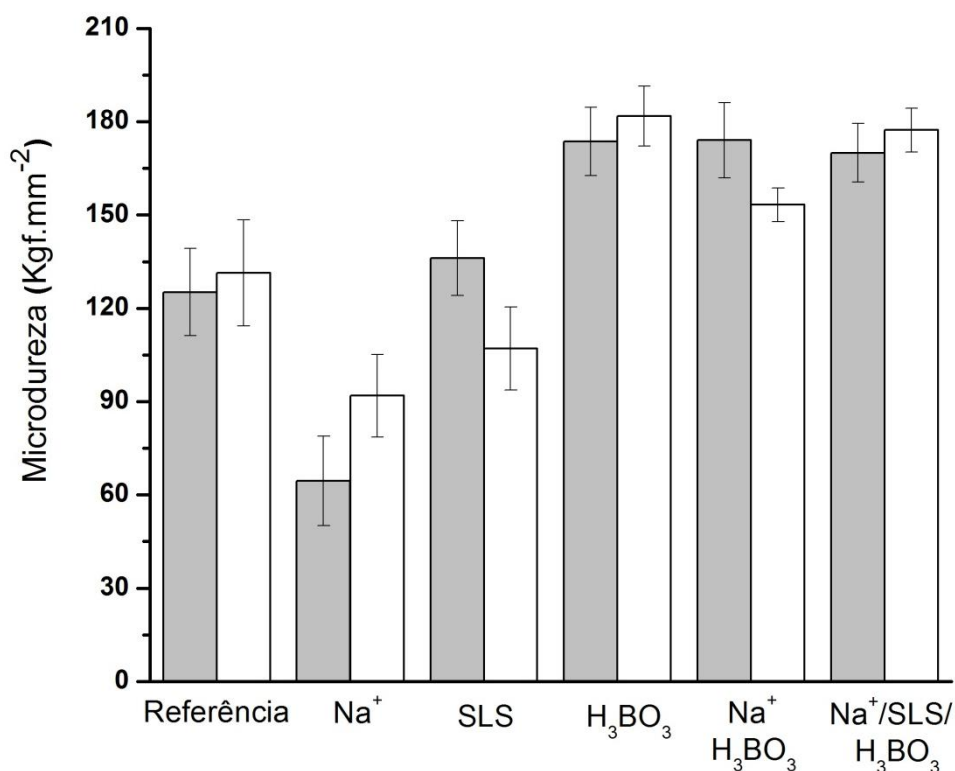


Figura 5.49: Microdureza média de depósitos de níquel obtidos em diferentes composições do eletrólito em substrato de aço inoxidável 316L (barras cinzas) e titânio (barras brancas).

Referência: $85 \text{g.L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$, pH 3, 300A.m^{-2} , 60°C , 6h.

É possível observar pela Figura 5.49 que a presença de íons Na^+ no eletrólito causou uma diminuição significativa (aproximadamente 49%) da microdureza dos depósitos, principalmente quando o substrato de aço inoxidável foi utilizado. A microdureza medida para os depósitos de níquel produzidos com a adição de 50g.L^{-1} de Na^+ ao eletrólito em catodos de aço inoxidável e titânio é igual a 64 ± 14 e $92\pm 13\text{Kgf.mm}^{-2}$, respectivamente. Esse efeito pode estar relacionado com o aumento no tamanho do grão do depósito, como previamente discutido a partir das imagens de MEV (Figura 5.31c-d). É bem estabelecido que a dureza do metal geralmente diminui com o aumento do tamanho do grão (Smith e Hashemi, 2006). O efeito observado aqui na microdureza do depósito pela adição de íons sódio ao eletrólito está de acordo com estudos feitos por Kittelty e Nicol (2001).

A Figura 5.49 também revela que a adição de ácido bórico ao eletrólito provocou um aumento da microdureza dos depósitos, para ambos os substratos. A microdureza medida para os depósitos de níquel produzidos com a adição de 8g.L^{-1} de H_3BO_3 ao eletrólito em catodos de aço inoxidável e titânio é igual a 174 ± 11 e $182\pm 10\text{Kgf.mm}^{-2}$, respectivamente, o que representa um aumento de aproximadamente 39%. Esse aumento da microdureza pode estar relacionado a uma pequena mudança da microestrutura do depósito, o que permanece por ser investigado. Com relação à adição de SLS ao eletrólito, pode-se observar que não houve um efeito significativo na microdureza dos depósitos de níquel, embora tenha sido constatada uma possível diminuição dessa propriedade quando o substrato de titânio foi utilizado.

No que se refere à microdureza dos depósitos produzidos a partir de eletrólitos contendo impureza e aditivos combinados (*i.e.* 50g.L^{-1} de Na^+ , 8g.L^{-1} de H_3BO_3 e 10mg.L^{-1} de SLS), pode-se observar um aumento dessa propriedade em ambas as combinações, possivelmente devido ao efeito individual do ácido bórico.

O aumento da microdureza observado em alguns casos pode causar uma diminuição da ductilidade dos depósitos de níquel. Em condições industriais, os depósitos são produzidos por um período de 7 a 14 dias e, portanto, apresentam maior espessura, assim afetando as medidas de rugosidade da superfície e da dureza do material realizadas neste trabalho. De qualquer forma, um aumento da microdureza do níquel pode causar problemas operacionais se valores críticos forem alcançados. A diminuição da ductilidade do material

pode afetar o seu comportamento mecânico e, dessa forma, reduzir a eficiência das etapas de estripamento e de preparação de alças para placas de partida devido a eventuais fraturas. Um aumento da microdureza pode também reduzir a eficiência do processo de corte realizado para a fabricação de pequenas placas ou moedas de níquel, utilizados como produtos finais.

5.7. Principais efeitos observados

A Tabela V.3 apresenta, resumidamente, os principais resultados obtidos na avaliação dos efeitos das principais variáveis operacionais e características do eletrólito em importantes características do depósito metálico (*i.e.* morfologia, rugosidade, estrutura cristalina e microdureza). Entre as variáveis avaliadas individualmente, o pH e a adição de SLS ou íons sódio ao eletrólito apresentaram efeito positivo na morfologia dos depósitos de níquel. A diminuição do pH na faixa 2-4 e a adição de 10mg.L^{-1} de SLS ou 50g.L^{-1} de íons sódio ao eletrólito favoreceram o crescimento regular das bordas e reduziram a formação de pites de hidrogênio na superfície, produzindo um depósito mais suave. As análises por MEV revelaram que a presença de 8g.L^{-1} de ácido bórico e o aumento da densidade de corrente na faixa $300\text{-}400\text{A.m}^{-2}$ também apresentaram um ligeiro efeito positivo na morfologia, o qual não foi possível ser observado através das imagens macroscópicas apresentadas nas seções anteriores deste trabalho. Os depósitos de níquel produzidos com a co-adição de 50g.L^{-1} de Na^+ e 8g.L^{-1} de H_3BO_3 ao eletrólito apresentaram morfologia similar àquela observada na presença individual de íons sódio. No entanto, a co-adição de 50g.L^{-1} de Na^+ , 8g.L^{-1} de H_3BO_3 e 10mg.L^{-1} de SLS foi a condição que apresentou maior qualidade superficial em termos de morfologia, uma vez que os pites de hidrogênio e o crescimento irregular nas bordas foram praticamente inexistentes.

O efeito mais pronunciado no tamanho de grão dos cristais de níquel, avaliado de forma qualitativa via MEV, foi observado na presença de 50g.L^{-1} de Na^+ no eletrólito, o que provavelmente influenciou a rugosidade e a microdureza dos depósitos produzidos nessa condição. Possivelmente devido ao efeito individual dessa impureza, foi observado um pequeno aumento do tamanho de grão dos cristais em depósitos produzidos em eletrólitos contendo Na^+ , H_3BO_3 e SLS.

Entre as variáveis avaliadas individualmente, apenas a adição de íons sódio ao eletrólito apresentou efeito na rugosidade dos depósitos de níquel. A presença de 50g.L^{-1} de Na^+ provocou o aumento da rugosidade média dos depósitos de 27 e 54% quando catodos de aço inoxidável e titânio foram utilizados, respectivamente. Os depósitos produzidos em eletrólitos contendo 50g.L^{-1} de Na^+ e 8g.L^{-1} de H_3BO_3 apresentaram rugosidade média similar àquela observada na presença individual de íons sódio. Embora a adição individual

de 10mg.L^{-1} de SLS ao eletrólito não tenha causado efeito significativo na rugosidade, a adição desse orgânico ao eletrólito contendo H_3BO_3 e íons Na^+ reajustou a rugosidade média dos depósitos, ou seja, esta foi reduzida para valores similares aqueles obtidos na condição de referência. Em geral, a rugosidade média dos depósitos de níquel não apresentou uma diferença significativa em relação ao substrato utilizado.

Em relação à estrutura cristalina dos depósitos de níquel, nenhum efeito significativo foi observado, independentemente do tipo de substrato utilizado e condições experimentais adotadas. Os cristais cresceram com as orientações preferenciais (200), (111), (311) e (220). Apenas para os eletrólitos contendo impureza (Na^+) e aditivos (H_3BO_3 e SLS) de forma combinada foi observada uma pequena alteração do padrão de crescimento dos cristais de níquel: a intensidade relativa do plano {220} tornou-se maior que do plano {311}. Além disso, observou-se um aumento da intensidade relativa da reflexão da radiação no plano {111}.

A microdureza dos depósitos de níquel foi influenciada de formas distintas pelos diferentes aditivos e impureza. A adição de 50g.L^{-1} de Na^+ diminuiu a microdureza dos depósitos, sobretudo quando o substrato de aço inoxidável foi utilizado (aproximadamente 49%). A adição de SLS não teve efeito significativo nesta propriedade mecânica. Em contrapartida, a adição de 8g.L^{-1} de H_3BO_3 causou um aumento da microdureza de aproximadamente 39% em ambos os substratos. Este mesmo efeito foi observado na microdureza dos depósitos produzidos a partir de eletrólitos contendo Na^+ e H_3BO_3 combinados. A co-adição de SLS ao eletrólito contendo Na^+ e H_3BO_3 não alterou a microdureza dos depósitos.

Tabela V.3: Principais efeitos das variáveis operacionais e características do eletrólito nas propriedades do depósito metálico.

Variável	Efeito na morfologia, rugosidade, estrutura cristalina e microdureza dos depósitos de níquel
pH*	Forte efeito na morfologia: efeito negativo com o aumento do pH na faixa de 2-4. O tamanho do grão e a estrutura cristalina dos depósitos de Ni não alteraram de forma significativa com a variação do pH.
Densidade de corrente*	Pouco efeito na morfologia: ligeira redução da quantidade de pites de hidrogênio com o aumento da densidade de corrente. O tamanho do grão aumentou com o aumento da densidade de corrente na faixa de 300-400A.m ⁻² . Não foi observada alteração significativa da estrutura cristalina.
Presença de íons sódio	Efeito positivo na morfologia com a presença de 50g.L ⁻¹ de íons Na ⁺ no eletrólito. O tamanho do grão aumentou com a presença desse íon, o que provocou um aumento da rugosidade e uma redução na microdureza dos depósitos. Não foi observada alteração significativa da estrutura cristalina na presença de íons sódio.
Adição de ácido bórico	Ligeiro efeito positivo na morfologia com a presença de 8g.L ⁻¹ de H ₃ BO ₃ no eletrólito. Nenhum efeito significativo no tamanho de grão e na estrutura cristalina foi observado. Um aumento da microdureza foi identificado nessa condição.
Adição de SLS	Efeito positivo da adição de 10mg.L ⁻¹ de SLS ao eletrólito na morfologia dos depósitos. Redução significativa da quantidade de pites de hidrogênio em determinadas concentrações. O tamanho de grão, a rugosidade média e a estrutura cristalina não foram alteradas de forma significativa na presença de SLS.
Efeito combinado de Na⁺/H₃BO₃/SLS	Na presença de Na ⁺ e H ₃ BO ₃ no eletrólito, o efeito na morfologia e na rugosidade foi similar ao observado quando os íons Na ⁺ foram adicionados individualmente. Por outro lado, o efeito na microdureza foi similar ao observado quando o ácido bórico foi adicionado individualmente. A adição de SLS ao eletrólito contendo Na ⁺ e H ₃ BO ₃ apresentou efeito positivo na morfologia e causou uma redução da rugosidade dos depósitos. Ambas as combinações avaliadas causaram um pequeno aumento do tamanho de grão e uma pequena alteração da estrutura cristalina.

* As análises de rugosidade e microdureza dos depósitos de níquel foram realizadas somente nas condições adotadas como referência nesse trabalho (*i.e.* pH 3, 85g.L⁻¹ Ni²⁺, 300A.m⁻²), não sendo possível, portanto, avaliar o efeito dessas variáveis em tais características do material.

6. Conclusões

O presente trabalho investigou os efeitos individuais e combinados das principais variáveis operacionais e características do eletrólito na (i) eficiência de corrente, voltagem da célula e consumo específico de energia da eletrorecuperação de níquel e (ii) nas características dos depósitos metálicos, por meio de análises de morfologia, rugosidade, estrutura cristalina e microdureza. A avaliação dos efeitos combinados de impureza (íon Na^+) e aditivos (H_3BO_3 e SLS) presentes no eletrólito é relevante devido à possível presença concomitante das espécies selecionadas em eletrólitos industriais. Dois tipos de catodos (*i.e.* substratos), aço inoxidável 316L ou titânio grau 2, foram utilizados visando comparar os resultados obtidos em cada eletrodo em termos de eficiência energética do processo e qualidade do produto.

Para as variáveis operacionais avaliadas individualmente, apenas o pH do eletrólito e a presença de íons Na^+ causaram um efeito pronunciado na eficiência de corrente e consumo específico de energia do processo. Enquanto a elevação do pH na faixa de 2-4 causou uma diminuição do consumo específico de energia em até 20 e 13% quando os catodos de aço inoxidável e titânio foram utilizados, respectivamente, a adição de 50g.L^{-1} de íons Na^+ ao eletrólito resultou em pequena diminuição desse consumo: 4 e 3% quando os catodos de aço inoxidável e titânio foram utilizados, respectivamente. No que se refere aos efeitos combinados, a presença de íons Na^+ e aditivos (H_3BO_3 e SLS) no eletrólito também causou uma pequena diminuição do consumo específico de energia. Na presença de 50g.L^{-1} de íons Na^+ e 8g.L^{-1} de H_3BO_3 , esse consumo foi reduzido em 5 e 3% quando os catodos de aço inoxidável e titânio foram utilizados, respectivamente, não sendo observada qualquer alteração significativa desse parâmetro quando o SLS foi co-adicionado ao eletrólito.

Embora não tenha sido identificada uma diferença relevante entre o consumo específico de energia determinado para os dois substratos, os valores médios obtidos no presente trabalho quando o eletrodo de titânio foi utilizado são ligeiramente menores que aqueles obtidos com a utilização do eletrodo de aço inoxidável. Esse resultado, que deve ser confirmado utilizando células de eletrorecuperação com design e regime de operação similares às células industriais, representa uma importante vantagem competitiva da utilização do eletrodo de titânio, visto que uma pequena diminuição no consumo específico

de energia pode resultar em grandes benefícios econômicos, dado o volume de metal produzido diariamente nas indústrias.

Com relação às características dos depósitos de níquel produzidos nas diferentes condições experimentais, apenas o pH do eletrólito e a adição de íons Na^+ e SLS causaram efeitos individuais importantes na morfologia do produto, para ambos os substratos. A diminuição do pH na faixa de 2-4 e a adição de 50g.L^{-1} de íons Na^+ ou 10mg.L^{-1} de SLS ao eletrólito resultou na formação de depósito com superfície mais suave, com menor quantidade de pites de hidrogênio e com bordas mais regulares. Com relação aos efeitos combinados, embora a adição de 50g.L^{-1} de íons Na^+ , 8g.L^{-1} de H_3BO_3 e 10mg.L^{-1} de SLS ao eletrólito não tenha resultado em melhorias do processo de eletrorrecuperação do ponto de vista energético, independentemente do tipo de substrato utilizado, os depósitos de níquel produzidos em tal condição são aparentemente ainda mais suaves, com raros pites de hidrogênio na superfície e com bordas mais regulares.

Diante dos resultados obtidos na análise da eficiência energética da eletrorrecuperação de níquel, aspecto visual e morfologia dos depósitos, a condição experimental que resultou na produção de depósitos com qualidade superficial adequada e consumindo, relativamente, menos energia foi fixada (*i.e.* pH 3, 85g.L^{-1} Ni^{2+} e 300A.m^{-2}) como referência para as análises de rugosidade, estrutura cristalina e microdureza. Em geral, a rugosidade média dos depósitos de níquel não apresentou diferença significativa em relação ao substrato utilizado. Por outro lado, a presença de 50g.L^{-1} de íons Na^+ no eletrólito causou um aumento da rugosidade de 27 e 54% quando os catodos de aço inoxidável e titânio foram utilizados, respectivamente, o que está de acordo com o aumento do tamanho de grão do depósito formado nesta condição, como observado na análise morfológica. A análise de rugosidade de depósitos de níquel produzidos na presença de 50g.L^{-1} de íons Na^+ , 8g.L^{-1} de H_3BO_3 e 10mg.L^{-1} de SLS no eletrólito indicou um efeito positivo da adição deste composto orgânico em tal parâmetro. Como já mencionado, mesmo a adição de uma pequena concentração de SLS a eletrólitos mais semelhantes aos industriais em termos de composição química (*i.e.* eletrólitos contendo íons sódio e ácido bórico) pode resultar na formação de um depósito mais suave.

As análises da estrutura cristalina dos depósitos de níquel produzidos na condição de referência indicaram a eletrocristalização de níquel com estrutura cúbica de face centrada. Independentemente do tipo de substrato utilizado e das condições experimentais adotadas, os cristais cresceram com as orientações preferenciais (200), (111), (311) e (220). Apenas para os eletrólitos contendo 50g.L^{-1} de íons Na^+ , 8g.L^{-1} de H_3BO_3 e 10mg.L^{-1} de SLS de formas combinadas foi observada uma pequena alteração do padrão de crescimento dos cristais de níquel, o que pode ter relação com o aspecto morfológico descrito anteriormente. Por fim, as análises de microdureza dos depósitos indicaram que não há uma diferença significativa entre os valores médios obtidos para os dois tipos de substratos. No entanto, a presença de 50g.L^{-1} de íons Na^+ no eletrólito causou uma diminuição significativa da microdureza do depósito, principalmente quando o catodo de aço inoxidável foi utilizado (aproximadamente 49%), o que também pode estar relacionado ao aumento do tamanho de grão do produto. Por outro lado, a adição de 8g.L^{-1} de H_3BO_3 ao eletrólito resultou no aumento dessa propriedade em aproximadamente 39%, o que pode estar associado a pequena mudança na microestrutura do depósito, o que não foi investigado no presente trabalho. A microdureza do depósito produzido na presença de 50g.L^{-1} de Na^+ , 8g.L^{-1} de H_3BO_3 e 10mg.L^{-1} de SLS no eletrólito mostrou-se semelhante ao valor observado pela adição individual de H_3BO_3 .

Os resultados obtidos nessa investigação indicaram, portanto, efeitos positivos da adição de aditivo orgânico, SLS, a eletrólito bem semelhante ao industrial na qualidade superficial do depósito de níquel, o que pode representar uma possível maximização da produção de um material com maior valor comercial. É importante destacar que tal efeito, o qual foi identificado para os dois tipos de substratos utilizados, deve ser confirmado utilizando células com design e regime de operação similares às células industriais e a concentração de aditivo a ser adicionada deve ser otimizada. Observou-se que concentrações elevadas do aditivo podem resultar na formação de um produto de má qualidade morfológica. Outro resultado que deve ser destacado é o efeito do íon Na^+ e H_3BO_3 na microdureza do depósito metálico, sendo, portanto, essencial otimizar a concentração dessas espécies no eletrólito visando a produção de um material com propriedades mecânicas adequadas aos processos de estripamento do depósito, de preparação de alças para placas de partida e corte, evitando-se, assim, problemas operacionais indesejados e possível perda de produção.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para futuras pesquisas, com o intuito de enriquecer e ampliar a discussão realizada no presente trabalho, são propostas:

- Avaliação do efeito de outros níveis de concentração de íons Na^+ e H_3BO_3 , principalmente no que diz respeito ao consumo específico de energia, rugosidade e dureza do depósito;
- Análises metalográficas dos depósitos de níquel em seção frontal produzidos na presença de íons Na^+ no eletrólito, visando confirmar o aumento do tamanho de grão, e análises em seção transversal de depósitos produzidos na presença de H_3BO_3 no eletrólito, visando avaliar o efeito desse aditivo na microestrutura do depósito e possível correlação com a sua microdureza;
- Investigação da nucleação e crescimento de níquel na faixa de potencial em que o íon Ni^{2+} é reduzido para $\text{Ni}(\text{OH})_{(\text{ads})}$ e Ni metálico visando avaliar possíveis diferenças no mecanismo de eletrocristalização desse metal nos dois tipos de substratos utilizados neste trabalho;
- Caracterização de depósitos industriais produzidos em eletrólitos contendo íons Na^+ , H_3BO_3 e/ou SLS, em condições otimizadas.

Referências bibliográficas

Amblard, J.; I. Epelboin, et al. Inhibition and Nickel Electrocrystallization. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.9, p.233-242, 1979.

Andrade, M. L. A.; Cunha, L. M. S; Gandra, G. T; Ribeiro, C. C. *Níquel – Novos Parâmetros de Desenvolvimento*. Área de operações industriais AO2. Mineração e Metalurgia, 2000. Disponível em < <http://www.bndes.gov.br/>> Acesso em: Setembro/2016.

Barkey, D. P.; R. H. Muller, et al. Roughness development in metal electrodeposition. I. Experimental results. *J. Electrochem. Soc.*, v.136, p.219-220, 1989.

Bockris, J.O.M.; Reddy, A.K.N. *Modern Electrochemistry*. 2.ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. v.2A, 1524p.

Brown, H. Effects of unsaturated compounds in nickel and cobalt plating. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v.47,p63-70, 1969. *Apud Kittelty* (2002).

Cartwright, A. Fundamental Aspects of Electrocrystallization. The South African Institute of Mining and Metallurgy - Vacation School - *Electrometallurgy*: p.55-85, 1983. *Apud Kittelty* (2002).

Crundwell, F.K.; Moats, M.S.; Ramachandran, V.; Robinson, T.G.; Davenport, W.G. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*. Oxford: Elsevier, 2011. 610p.

Freire, N.H.J.; Majuste, D.; Angora, M.A.; Ciminelli, V.S.T. The effect of organic impurities and additive on nickel electrowinning and product quality, *Hydrometallurgy*, v.169, p112-123, 2017.

Gabe, D.R. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. *J. Appl. Electrochem*, v.27, p908–915, 1997.

Gogia, S.K.; Das, S.C. The effect of Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} during electrowinning of nickel. *J. Appl. Electrochem*, v.21, p64–72, 1991.

Gogia, S.K.; Das, S.C. The effects of Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , and Al^{3+} on the nickel deposit during electrowinning from sulfate bath. *Metall. Trans B.*, v.19, p.823–830, 1988.

Guo, L.; Searson, P.C. On the influence of the nucleation overpotential on island growth in electrodeposition. *Electrochim. Acta*, v.55, p.4086–4091, 2010.

Holm, M.; O’Keefe, T.J. The anomalous behavior of Al^{3+} in nickel electrowinning from sulfate electrolytes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.31, n.6, p.1203–1211, 2000a.

Holm, M.; O’Keefe, T.J. Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulfate electrolytes. *Minerals Engineering*, v.13, n.2, p.193-204, 2000b.

Imamura, M.; Toguri, J.M.. Physicochemical properties of nickel electrolytes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.25, p.637-644, 1994.

INSG - International Nickel Study Group (2016). In: About Nickel. Disponível em <<http://www.insg.org>>. Acesso em Fev/2017.

Kittelty, D. *The electrocrystallization of nickel and its relationship to the physical properties of the metal*. Perth: Murdoch University, 2002. 242p. (Thesis, Ph D Degree).

Kittelty, D.; Nicol, M.J. The physical properties of nickel electrodeposits, Electrochemical Society (ECS) Proceedings, Electrochemistry in Mineral and Metal Processing (5th). Toronto, 2000. v.2000-14, p.362-373.

Kittelty, D.; Nicol, M.J. The electrocrystallization of nickel and its relationship to the physical properties of the metal, Proceedings of 31st Annual Hydrometallurgy Meeting, August 26-29 2001. Canadian Institute of Mining, Toronto, 2001. p.361-373.

Kittelty, D.; Nicol, M.J. The effects of solution impurities on the properties of nickel cathodes, Proceedings of Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie, 2003. v.2, p.1205-1217.

Kuzeci, E.; Kammel, R.; Gogia, S.K. Effects of metallic and D2EHPA impurities on nickel electrowinning from aqueous sulphate baths. *J. Appl. Electrochem*, v.24, p.730–736, 1994.

LME – London Metal Exchange (2017). In: Metals; Nickel. Disponível em <<https://www.lme.com>>. Acesso em Fev/2017.

Mohanty, U.S.; Tripathy, B.C.; Das, S.C.; Singh, P.; Misra, V.N. Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, v.100, p.60–64, 2009.

Mohanty, U.S.; Tripathy, B.C.; Singh, P.; Das, S.C.; Misra, V.N. Role of Mo^{6+} during nickel electrodeposition from sulfate solutions. *J. Appl. Electrochem*, v.38, p.239–244, 2007.

Mohanty, U.S.; Tripathy, B.C.; Singh, P.; Das, S.C.; Misra, V.N. Electrodeposition of nickel in the presence of Al^{3+} from sulfate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.35, p.545–549, 2005.

Mohanty, U.S.; Tripathy, B.; Singh, P.; Das, S. Effect of Cd^{2+} on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part II: Polarisation behaviour. *J. Electroanal. Chem.*, v.566, p.47–52, 2004.

Mohanty, U.S.; Tripathy, B.C.; Singh, P.; Das, S.C. Effect of Cd^{2+} on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part I: Current efficiency, surface morphology and crystal orientations. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.526, p.63–68, 2002a.

Mohanty, U.S.; Tripathy, B.C.; Singh, P.; Das, S.C. Effect of Cr^{3+} on the electrodeposition of nickel from acidic sulfate solutions. *Miner. Eng*, v.15, p.531–537, 2002b.

Mudd, G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*, v.38, p.9–26, 2010.

Murase, K.; Honda, T.; Hirato, T.; Awakura, Y. Measurement of pH in the vicinity of a cathode during the chloride electrowinning of nickel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.29, p.1193–1198, 1998.

Nicol, J.M. Electrowinning and electrorefining of metals. Curso apresentado à UFMG. Programa de Cooperação UFMG (Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Murdoch University (Parker Centre), Brasil: p.1-23, 2007.

Oniciu, L.; Mureşan, L. Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry*, v.21, p.565-574, 1991.

Paunovic, M.; Schlesinger, M. *Fundamentals of electrochemical deposition*. 2.ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006. 388p.

Popov, K.I.; Djokic, S.S.; Grgur, B.N. *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*. 1.ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 270p.

Realum. Soluções em Titânio e Altas Ligas (2012). Disponível em <http://www.realum.com.br/titanio_3.php>. Acesso em: Fev/2017.

Samal, R.R.; Sarangi, C.K.; Tripathy, B.C.; Sanjay, K.; Bhattacharya, I.N.; Subbaiah, T. Behaviour of arsenic(III) and antimony(III) during electrowinning of nickel from aqueous sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, v.139, p.39–45, 2013.

Schmolz e Bickenbach. Ficha Técnica. <<http://www.schmolz-bickenbach.com.br/>>. Acesso em: Set/2016.

Smith, W.F.; Hashemi, J. *Foundations of Materials Science and Engineering*, 1sted. McGraw-Hill, 2006. 908p.

Tilak, B.V.; Gendron, A.S. Borate Buffer Equilibria in Nickel Refining Electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.7, p.495-500, 1977.

Tripathy, B.C.; Das, S.C.; Singh, P.; Hefter, G.T.; Muir, D.M. Effect of Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ and K^+ on the Electrocrystallization of Nickel from Aqueous Sulfate solutions containing Boric Acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.31, p.573–577, 2001a..

Tripathy, B.C.; Singh, P.; Muir, D.M.; Das, S.C. Effect of organic extractants on the electrocrystallization of nickel from aqueous sulphate solutions. *J. Appl. Electrochem.*, v.31, p.301–305, 2001b..

USGS - U.S. Geological Survey (2016) Nickel, In: Mineral Commodity Summaries. Disponível em <<http://www.usgs.gov>>. Acesso em: Fev/2017.

Winand, R. Electrocrystallization - theory and applications. *Hydrometallurgy*, v.29, p.567–598, 1992.

Zoski, C. *Handbook of Electrochemistry*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.