

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

ANDRÉ FELIPE DUNIN SILVÉRIO

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO REVESTIMENTO POLIMÉRICO  
UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO A PARTIR DO ÁCIDO  
NIÓBICO COMO PRECURSOR.**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

CURITIBA

2015

ANDRÉ FELIPE DUNIN SILVÉRIO

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO REVESTIMENTO POLIMÉRICO  
UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO COMO PIGMENTO BRANCO  
ANTICORROSIVO A PARTIR DO ÁCIDO NIÓBICO COMO  
PRECURSOR.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de bacharelado em química tecnológica do departamento acadêmico de Química e Biologia – DAQBI, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues.

Curitiba

2015

**ANDRÉ FELIPE DUNIN SILVÉRIO**

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO REVESTIMENTO POLIMÉRICO  
UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO COMO PIGMENTO BRANCO  
ANTICORROSIVO A PARTIR DO ÁCIDO NIÓBICO COMO  
PRECURSOR**

Trabalho de Conclusão de Curso **aprovado** como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), do Câmpus Curitiba, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1 – Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)**

**Membro 2 – Prof. Dr. João Batista Floriano  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)**

**Orientadora – Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)**

**Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler**

Curitiba, 09 de dezembro de 2015.

## RESUMO

SILVERIO, André Felipe Dunin. Desenvolvimento de um novo revestimento polimérico utilizando pentóxido de nióbio como pigmento branco anticorrosivo a partir do ácido nióbico como precursor. 2014. Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Pigmentos são vastamente aplicados em revestimentos industriais para conferir cor, brilho, alvura e proteção anticorrosiva, principalmente, em estruturas metálicas. O Pigmento branco é o mais utilizado no mundo, sendo o dióxido de titânio na forma cristalina rutilo o principal devido, principalmente, ao seu alto índice de refração e baixa e uniforme absorção à luz. O uso de diferentes metais com a finalidade de produção de revestimentos anticorrosivos vem sendo amplamente estudada e já existem pigmentos com proteção anticorrosiva superior ao titânio, porém com preço muito elevado devido aos diversos tratamentos utilizados. Entretanto pode-se destacar o pentóxido de nióbio como um forte concorrente ao dióxido de titânio, pelo fato de se apresentar inerte ao corpo humano, por suas jazidas (cerca de 60%) estarem localizadas em território nacional e também por ser notadamente resistente a maior parte dos compostos agressivos e, conseqüentemente, à corrosão. O pentóxido de nióbio é um sólido branco estável e insolúvel em água e de difícil redução, obtido através da calcinação do ácido nióbico a altas temperaturas. A calcinação elimina a água e transforma o pentóxido de nióbio amorfo em diferentes formas cristalinas dependendo da temperatura em que é tratado, sendo essa transformação irreversível. O objetivo deste trabalho foi a aplicação de pentóxido de nióbio como pigmento branco como proteção anticorrosiva em revestimentos poliméricos. Para isso foram realizados tratamentos térmicos no ácido nióbico para obtenção do pentóxido de nióbio em diferentes temperaturas. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios x e microscopia eletrônica de varredura. Esses materiais foram utilizados em uma formulação de tinta e então comparados com dióxido de titânio, sendo analisadas as suas resistências à corrosão. Por fim avaliou-se o custo final da formulação contendo cada um dos pigmentos. Os resultados revelaram que o uso de pentóxido de nióbio pode ser considerado uma alternativa em casos onde não houver a disponibilidade de dióxido de titânio para ser utilizado como pigmento para formulações de tinta.

**Palavras chave:** Pentóxido de nióbio; Revestimento anticorrosivo; Dióxido de Titânio, Pigmento Branco.

## ABSTRACT

Pigments are widely applied in industrial coatings to impart color, brightness and corrosion protection, especially in metallic structures. The white pigment is the most widely used worldwide, and titanium dioxide rutile main, mainly due to its high refractive index and low and uniform light absorption. The use of different metals for the purpose of production of anticorrosive coatings has been widely studied and are already pigments with corrosion protection superior to titanium, but with much higher price due to various treatments. However, we can highlight the niobium pentoxide as a strong competitor to titanium dioxide, because present inert to human body, 60% of its deposits are located in national territory and for being remarkably resistant to most aggressive compounds and, consequently, corrosion. The niobium pentoxide is stable, insoluble in water, and difficult to reduce white solid, which can be obtained by calcining the niobic acid at high temperatures. The calcination removes the water and transform the amorphous niobium pentoxide in different crystalline forms depending on the temperature that is treated, this is an irreversible transformation. The objective of this work is the application of niobium pentoxide as a white pigment in corrosion-resistant polymer coating. For this, heat treatment is undertaken in the niobic acid to obtain niobium pentoxide at different temperatures. The materials were characterized by the techniques of x-ray diffraction and scanning electron microscopy. These materials are used in a paint formulation and then be compared with titanium dioxide, and analyzed their corrosion resistances. Finally, we evaluated the final cost of each formulation containing pigments. The results showed that the use of niobium pentoxide can be considered an alternative in cases where there is no titanium dioxide available for use as a pigment for paint formulations.

**Keywords:** niobium pentoxide, anticorrosive coating, titanium dioxide, white pigment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Componentes básicos da tinta base solvente .....	5
Figura 2: Fluxograma do processo de produção de tintas com entradas e saídas .....	7
Figura 3: Polimorfismo do $Nb_2O_5$ .....	8
Figura 4: Cristalização do pentóxido de nióbio observado através da difratometria de raios x.....	9
Figura 5: Estrutura pseudo-hexagonal da forma TT do pentóxido de nióbio.....	10
Figura 6: Estrutura no Nióbio T formando bi-pirâmides trigonais.....	10
Figura 7: Estrutura monoclinica do $H-Nb_2O_5$ .....	11
Figura 8: Relação entre umidade relativa e a taxa de formação de óxidos .....	12
Figura 9: Diferentes tipos de corrosão .....	15
Figura 10: Graus de corrosão da superfície do aço conforme norma ISO 8501-1 .....	20
Figura 11: Resultados do jato ao metal quase branco – tipo de jateamento que será utilizado neste trabalho .....	21
Figura 12: Diferentes tipos de perfis de rugosidade que podem ser observados.....	22
Figura 13: Disco dispersor utilizado para produzir as tintas em laboratório .....	26
Figura 14: Pontos utilizados na medição de espessura seca.....	28
Figura 15: análises de MEV para o ácido nióbio ( $Nb_2O_5 \cdot H_2O$ ) em ampliações de cinco mil vezes e de quinze mil vezes. ....	29
Figura 16: análises de MEV para o pentóxido de nióbio calcinado a 773 K em ampliações de cinco e quinze mil vezes. ....	29
Figura 17: Análises de MEV para o pentóxido de nióbio calcinado a 973 K em ampliações de cinco e quinze mil vezes .....	30
Figura 18: Análises de MEV para o pentóxido de nióbio calcinado a 1173K em ampliações de cinco e quinze mil vezes. ....	30
Figura 19: Difrátogramas de raios x para o ácido nióbio (a) e o pentóxido de nióbio (b) calcinado a 773K .....	31
Figura 20: Difrátogramas de raios x para o pentóxido de nióbio calcinado a 973K e o pentóxido de nióbio (d) calcinado a 1123K .....	32
Figura 21: Processo de moagem .....	34

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: matérias primas utilizadas e suas respectivas porcentagens em massa utilizadas .....	25
Quadro 2: Quantidades de ácido níobico e pentóxido de nióbio pesadas, e a perda de massa associada a cada uma das temperaturas utilizadas	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Quadro 3: Perfis de rugosidade médios em cada uma das chapas jateadas.....	35
Quadro 4: Medidas de espessura seca realizadas para cada uma das chapas aplicadas em cada um das diferentes formulações.....	35

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2. JUSTIFICATIVA .....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 COMPOSIÇÃO BÁSICA DE UMA TINTA.....	4
3.1.1 RESINA ALQUÍDICA .....	5
3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE TINTAS .....	6
3.3 NIÓBIO.....	7
3.3.1 ESTRUTURAS DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO.....	8
3.4 CORROSÃO .....	11
3.4.1 TIPOS DE CORROSÃO .....	12
3.4.2 PINTURA COMO MÉTODO DE PROTEÇÃO A CORROSÃO .....	16
3.5 PREPARO DE SUPERFÍCIE .....	18
3.5.1 LIMPEZA POR JATEAMENTO ABRASIVO .....	19
3.6 RUGOSIDADE .....	22
4. OBJETIVOS .....	23
4.1 OBJETIVO GERAL.....	23
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	23
5. METODOLOGIA.....	24
5.1 LAVAGEM DO ÁCIDO NIÓBICO.....	24
5.2 CALCINAÇÃO DO ÁCIDO NIOBICO .....	24
5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO .....	24
5.2.3 DESENVOLVIMENTO DE UMA TINTA CONTENDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO.....	25
5.2.4 LIMPEZA DA SUPERFÍCIE DAS CHAPAS DE APLICAÇÃO .....	26
5.2.6 APLICAÇÃO DA TINTA NAS CHAPAS DE AÇO PREPARADAS .....	27
5.2.7 AVALIAÇÃO DA ESPESSURA SECA .....	27
5.3 CAMARA DE NÉVOA SALINA.....	28
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	29
6.1 CARACTERIZAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO .....	29
6.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	31
6.2 PREPARAÇÃO DA TINTA.....	33
6.3 PREPARAÇÃO DAS CHAPAS.....	34

6.4 TESTES DE CAMARA DE NÉVOA SALINA .....	36
7 CONCLUSÃO.....	38
8. REFERÊNCIAS.....	39

## 1 INTRODUÇÃO

Os pigmentos, indispensáveis na composição de qualquer tinta, são utilizados e conhecidos desde que a humanidade utiliza a pintura. Orgânicos ou inorgânicos, inertes ou ativos, os pigmentos são partículas finamente divididas incorporadas a um ligante para uma variedade de finalidades. Uma forma simples de classificação dos pigmentos é considerá-los como verdadeiros, extensores, anticorrosivos e de efeito.

Uma grande variedade de estudos foram realizados a fim de entender o comportamento dos pigmentos na formulação, fabricação, aplicação e durabilidade de tintas. Características como a natureza química, tamanho de partícula, estado de dispersão, morfologia e nível de pigmentação determinam as propriedades da tinta em seu estado sólido e líquido. (Perera, 2004)

O pigmento branco mais amplamente utilizado é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) já que é o mais branco e com maior brilho devido, principalmente, ao seu alto índice de refração e baixa e uniforme absorção à luz. (Perera, 2004)

A aplicação de revestimentos orgânicos é atualmente o método mais utilizado para proteção de materiais. A eficiência anticorrosiva dos revestimentos protetivos depende do pré-tratamento da superfície metálica, o tipo e concentração do pigmento anticorrosivo, o método da criação do filme, a adesão do revestimento ao metal e também as propriedades mecânicas de todo o sistema de revestimento. (Philip A. Schweitzer, 2006)

Embora a presença de pigmentos inorgânicos em um ligante orgânico melhore suas propriedades mecânicas, eles também funcionam como um elemento não homogêneo no sistema. Na interface pigmento-ligante, água e gases penetram rapidamente no filme, atrapalhando a função protetiva do revestimento. No caso de aplicações em materiais metálicos, o mesmo processo é acompanhado de corrosão metálica e perturbações no filme orgânico através da oxidação de produtos. Para prevenir estas reações indesejáveis, pigmentos anticorrosivos são aplicados em revestimentos orgânicos sob a superfície metálica. (P. N. Rojas, 2012)

Óxidos de metais podem ser usados como pigmentos atribuindo função especial, como pigmentos anticorrosivos, ou como aditivos funcionais em tintas. O formato de suas partículas primárias afeta significativamente as propriedades

mecânicas e anticorrosivas do filme de tinta resultante. Estes óxidos demonstram propriedades de inibição que acontecem principalmente através da sua habilidade de participar de reações químicas com substâncias ácidas que difundem através do revestimento, criando camadas protetivas através de reações eletroquímicas. (Vesely, 2010)

O nióbio é um metal que apresenta uma elevada resistência à corrosão, e seu óxido, o pentóxido de nióbio, é um sólido branco, estável e de difícil dissolução em água. Se mostrou inerte e altamente biocompatível ao corpo Humano sendo utilizado em revestimentos anti corrosivos sobre o aço cirúrgico sem perda das características mecânicas do mesmo (S. Anne Pauline, 2013).

## 2. JUSTIFICATIVA

O pentóxido de nióbio pode ser utilizado como pigmento branco em tintas anticorrosivas principalmente devido ao seu alto poder anticorrosivo. Em comparação ao titânio, o nióbio possui resistência a corrosão semelhante (R. B. Davis, 1977), sendo a resistência de ambos superiores aos aços inoxidáveis mais comuns, como o 316L SS. Metais refratários como o nióbio apresentam excelente resistência a corrosão em meio ácido quando comparado ao titânio (A. Ravi Shankar, 2013).

A maioria dos trabalhos encontrados trata da deposição de um filme fino de nióbio em ligas metálicas e seu aumento de resistência à corrosão (P. N. Rojas, 2012), porém, é rara, quase inexistente, a descrição de trabalhos tratando do seu uso como pigmento branco em tintas e também de sua comparação com o dióxido de titânio. O nióbio, ao contrário de ligas metálicas no corpo humano, além de não liberar íons nocivos nos fluidos corporais, promove uma melhor aderência dos osteoblastos, o que o torna um material com excelente compatibilidade com o organismo humano (S. Anne Pauline, 2013). Desta forma o mesmo se apresenta praticamente inerte quando comparado a metais como o titânio. Acredita-se que sua presença em tintas como pigmento também seja menos tóxica em relação ao titânio devido aos fatores citados anteriormente.

A maior fonte mundial de nióbio está localizada no Brasil, em Araxá, Minas Gerais, com cerca de 98% de todos os depósitos mundiais (Izabela Nowak, 1999). Este fator também contribuiu fortemente para a elaboração deste trabalho já que será avaliada também a viabilidade econômica frente ao dióxido de titânio que é material de importação.

Por se apresentar um composto semelhante ao dióxido de titânio com boas propriedades anticorrosivas, e alto índice de refração acredita-se que os óxidos de nióbio possam ser utilizados como substituto ao dióxido de titânio em formulações de tintas como pigmento branco, e, eventualmente, como aditivo de proteção anticorrosiva.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 COMPOSIÇÃO BÁSICA DE UMA TINTA**

De acordo com a ISO 4681: Tinta é um produto líquido ou em pó que quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca, com características protetoras, decorativas ou técnicas particulares. Verniz é um produto que quando aplicado sobre um substrato, forma uma película sólida transparente com características protetoras, decorativas ou técnicas particulares.

O revestimento orgânico mais conhecido é a tinta. Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em uma película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato (Fazenda, 2005). O filme formado tem como objetivo proteger e embelezar a superfície em que foi aplicado. Os principais componentes de uma tinta são: a resina os pigmentos, os aditivos e os solventes.

Resina é a parte não-volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Assim, por exemplo, temos as tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, etc. Todas levam o nome da resina básica que as compõem (Fazenda, 2005). Das resinas dependem as propriedades de resistência das tintas e o comportamento frente ao meio agressivo e as condições de uso. São conhecidas também como ligante ou veículo e são os componentes mais importantes das tintas. As resinas são hoje em dia toda orgânicas, de natureza polimérica, exceto o silicato inorgânico de zinco que se trata de um veículo inorgânico.

Os pigmentos podem ser divididos em coloridos – promovem a coloração; anticorrosivos – cuja principal função é a proteção; inertes – não têm cor, não são opacos nem têm mecanismos de proteção, mas proporcionam algumas propriedades específicas, como mica, quartzo, sílicas, etc. (Fazenda, 2005)

Os aditivos têm a função de melhorar o processo de fabricação, estocagem, aplicação, com diversas funções, tais como espessantes, dispersantes, secantes, antibolhas, etc. (Fazenda, 2005)

Os solventes, utilizados para dissolver a resina, podem ser de diferentes naturezas químicas: hidrocarbonetos alifáticos (aguarrás e naftas leves), hidrocarbonetos aromáticos (xileno e tolueno), Glicóis (etil glicol, butil glicol, acetato de butila, acetato de isopropilas), cetonas (MIBK, MEK, ciclohexanona) e álcoois (álcool isopropílico e álcool butílico). Numa tinta são usadas composições em que são misturados solventes leves, médios e pesados em proporções que permitam a evaporação rápida dos mais leves para que a tinta fique mais viscosa e evite escorrimentos e os mais pesados deixem a película posteriormente para que a tinta possa ter melhor penetração na superfície e melhor alastramento. (Fazenda, 2005) (Gentil, 1996)

A figura 1 apresenta de forma visual a composição de uma tinta, sendo separado a parte volátil da não volátil, assim como todos os principais componentes.

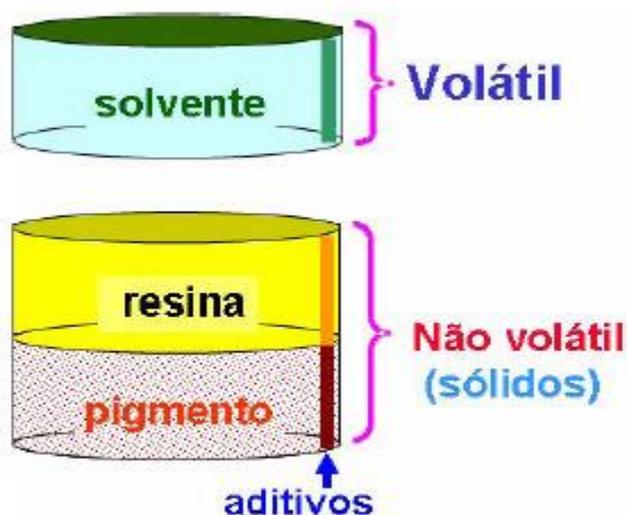


Figura 1: Componentes básicos da tinta base solvente (Cunha, 2011)

### 3.1.1 RESINA ALQUÍDICA

As resinas alquídicas, dentre os diversos tipos de resinas utilizados na área de tintas, detém até os dias de hoje, a maior parcela mundial do mercado mundial de tintas não aquosas. São geralmente caracterizadas pelas excelentes propriedades de molhabilidade e adesão, brilho, secagem, nivelamento e excelente compatibilidade

com muitos outros tipos de resina. São polímeros obtidos pela condensação entre polióis, álcoois poli hídricos, e poliácidos, ácidos poli básicos, na presença de um óleo ou ácido graxo.

Uma característica importante é a versatilidade, pois podem ser desenvolvidas para atender uma ampla gama de propriedades e aplicações, desde acabamentos duros, de alto brilho, rápida secagem, e excelente retenção de cor (alquídicas curtas) a acabamentos macios, mais flexíveis, com secagem lenta e brilho um pouco menor (alquídicas longas). Estas propriedades dependem dos intermediários utilizados na preparação das resinas e, principalmente, da proporção das matérias primas (Cunha, 2011).

### **3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE TINTAS**

O processo de produção de tintas geralmente inclui as seguintes operações unitárias: Pré-mistura, dispersão, completagem, filtração e envase. Na pré mistura as matérias primas são adicionados em determinada ordem a um tanque que provido de agitação constante, durante determinado tempo, promove uma certa homogeneização do que foi adicionado. O produto pré misturado segue para a dispersão que pode ocorrer em discos dispersores do tipo *cowless*, ou ainda em moinhos de esferas. Durante esta operação ocorre o desagregamento de pigmentos e cargas e forma-se uma dispersão maximizada e estabilizada. A dispersão maximizada permite a tinta um maior poder de cobertura, brilho e melhor desenvolvimento de cor. Na completagem são feitos os acertos finais para que a tinta produzida possua os parâmetros finais desejados como a viscosidade, cor, porcentagem de sólidos, entre outros. Após a completagem, a tinta é filtrada e imediatamente envasada (CETESB, 2008). A figura 2 apresenta um fluxograma do processo de produção de tintas (CETESB, 2008).

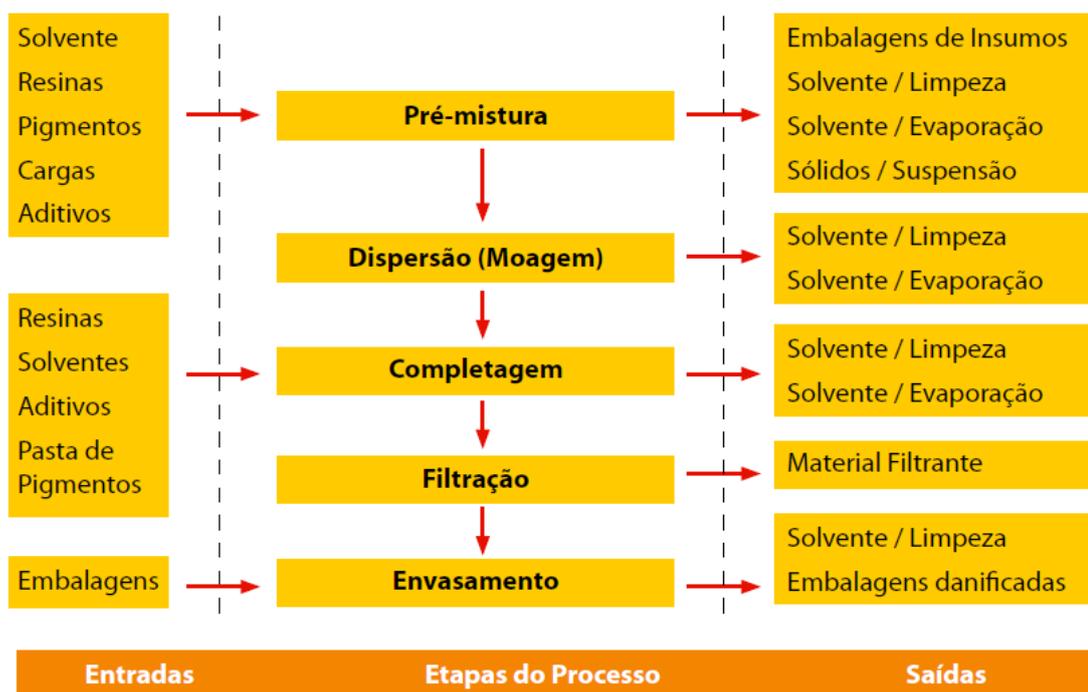


Figura 2: Fluxograma do processo de produção de tintas com entradas e saídas (CETESB, 2008)

Acredita-se que a tinta seja o produto com maior custo benefício do mundo. Por exemplo, uma tinta com espessura de 75  $\mu\text{m}$  representa somente 0,8% do valor de um carro e ainda assim protege da corrosão, provê cor e um aspecto “glamuroso” (Fazenda, 2005).

A evolução constante das indústrias química e petroquímica resulta no aparecimento de novas matérias primas, sendo algumas responsáveis por verdadeiras revoluções tecnológicas na indústria de tintas (Fazenda, 2005).

### 3.3 NIÓBIO

O nióbio é um metal que não existe em seu estado livre, sendo encontrado junto com tântalo em minerais denominados de columbitas ou tantalitas. Possui número atômico de 41 e uma massa atômica relativa de 92,9064 e pertence ao grupo VA. Quando puro é relativamente macio e dúctil, porém impurezas o tornam mais duro. Estas propriedades são esperados dada a posição do nióbio na tabela periódica que

é adjacente ao grupo IVA, e muito similar em várias formas à esse grupo, já que reage com a maioria dos não metais a altas temperaturas gerando produtos não estequiométricos. O nióbio é resistente a maioria dos compostos agressivos e assim à corrosão. Apesar de exibir números de oxidação que variam entre -1 a +5, seu estado mais estável é +5 (Izabela Nowak, 1999).

### 3.3.1 ESTRUTURAS DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O óxido de nióbio (V) ou pentóxido de nióbio é um sólido branco, insolúvel e estável ao ar. É considerado inerte, e sua estrutura é extremamente complicada apresentando polimorfismos. O pentóxido hidratado (ácido nióbico) é obtido como um precipitado branco com quantidade indeterminada de água quando partes solúveis do complexo do metal são hidrolisadas ou quando uma solução de niobato é acidificada.

O pentóxido de nióbio existe em muitas formas polimórficas: TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pseudo-hexagonal), T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ortorrômbica) e H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (monoclínica) são as formas mais comuns. A estrutura mais estável termodinamicamente é a H, enquanto que a forma T é a menos estável. Para modificar a forma T em H é necessário um tratamento térmico. O ácido nióbico amorfo se cristaliza com o tratamento térmico, adquirindo configurações hexagonais ele pode ser convertido em T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quando tratado em temperaturas por volta de 773 K

Quando aquecida de 973 K a 1073 K, a forma T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> transforma-se em TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Já a forma H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> surge ao se aquecer quaisquer das outras formas em temperaturas próximas a 1373 K. Essas transições polimórficas acontecem lentamente e em temperaturas que ainda não são bem definidas, sendo irreversíveis

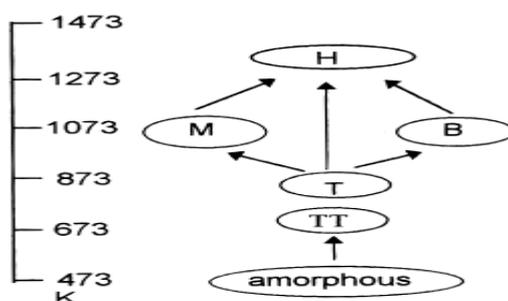


Figura 3: Polimorfismo do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Izabela Nowak, 1999)

A Figura 3 apresenta as diferentes formas do óxido de nióbio (V) tratado em diferentes temperaturas em K.

De forma geral o pentóxido de nióbio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) cristaliza a 853K (Izabela Nowak, 1999), Conforme a figura 4 pode-se constatar através de difratometria de raios-x registrados em diferentes temperaturas que o óxido de nióbio cristaliza a uma temperatura de 823K, partindo de amorfo para um cristal essencialmente hexagonal de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que indica a presença da forma T (Vanessa Lebarbier, 2012).

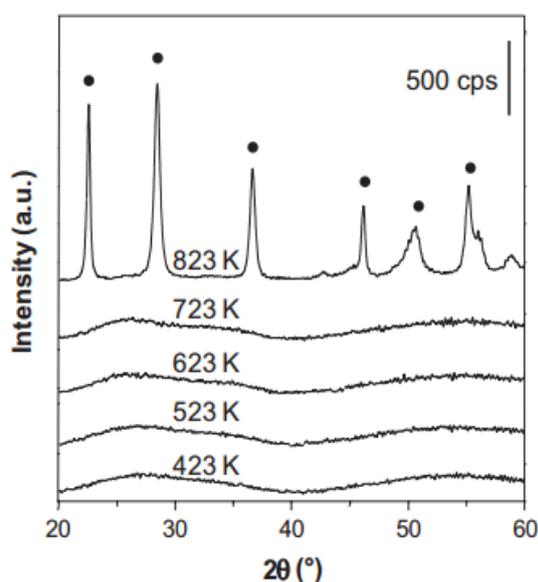


Figura 4: Cristalização do pentóxido de nióbio observado através da difratometria de raios x. (Vanessa Lebarbier, 2012)

Na figura 5 é possível observar uma unidade pseudo-hexagonal do  $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ , na qual cada átomo de Nb fica no centro de quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio no plano ab, e uma estrutura de cadeia de Nb-O-Nb-O se forma ao longo do eixo c, a deficiência de oxigênio leva a distorção destes poliedros (Zhao, 2012).

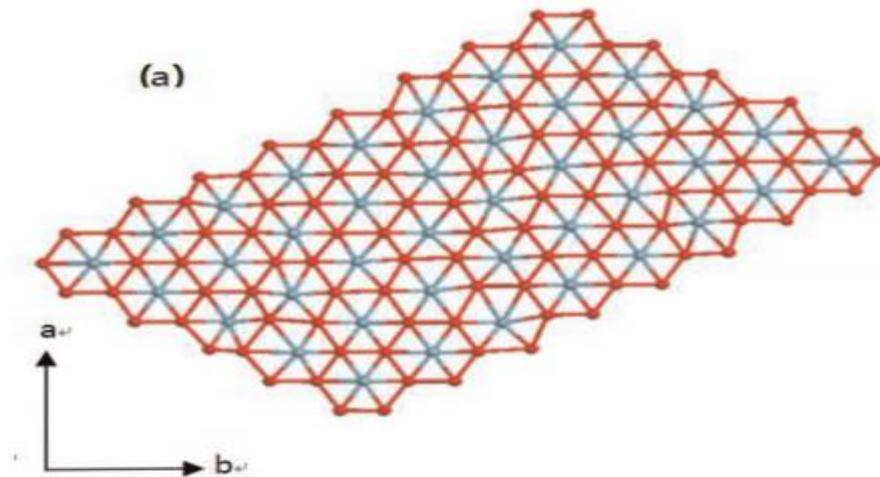


Figura 5: Estrutura pseudo-hexagonal da forma TT do pentóxido de nióbio - os pontos azuis representam o nióbio, os pontos vermelhos o oxigênio (Zhao, 2012)

Na figura 6 é apresentada a estrutura ortorrômbica do T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cada átomo de nióbio é circundado por seis ou sete átomos de oxigênio formando octaedros distorcidos ou bi pirâmides pentagonais. Estes poliedros são ligados por bordas e compartilhamento de lados no plano ab e somente por compartilhamento de lados ao longo do eixo c (Zhao, 2012).

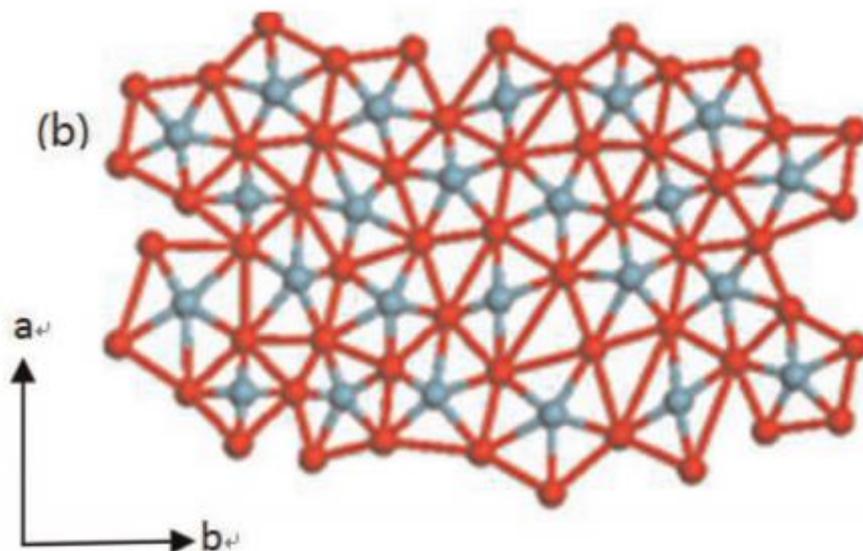


Figura 6: Estrutura no Nióbio T formando bi pirâmides trigonais – os pontos azuis representam o nióbio, os pontos vermelhos o oxigênio (Zhao, 2012)

O  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ , conforme figura 7, apresenta uma estrutura monoclinica contendo blocos de  $3 \times 4$  e  $3 \times 5$  de octaedros de  $\text{NbO}_6$ . Estes blocos são acoplados através do compartilhamento de suas arestas, possuindo um deslocamento de metade de uma dimensão de célula de unidade ao longo do eixo  $c$  (Zhao, 2012).

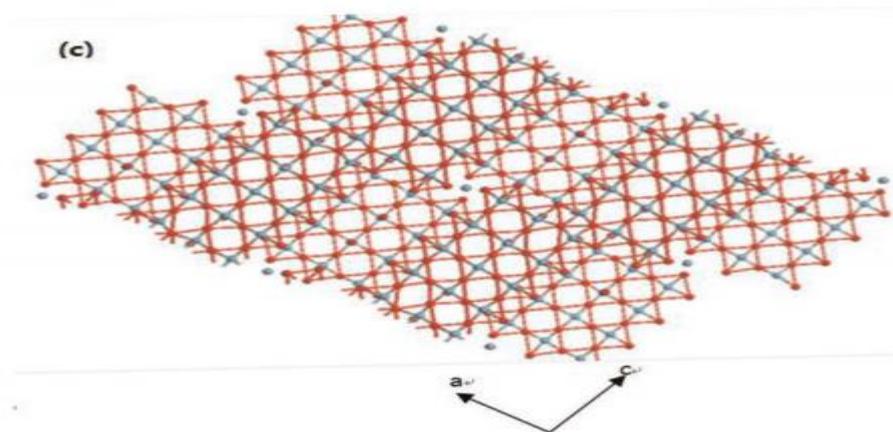


Figura 7: Estrutura monoclinica do  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  – os pontos azuis representam o nióbio, os pontos vermelhos o oxigênio (Zhao, 2012)

### 3.4 CORROSÃO

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio. Através do processo corrosivo, o material metálico passa da forma metálica, energeticamente metaestável, à forma combinada (forma iônica), energeticamente mais estável, resultando em desgaste, perda de propriedades, alterações estruturais, etc. (Magnan, 2011). De uma perspectiva puramente termodinâmica, a tendência de decréscimo energético é a principal força encorajadora da corrosão metálica.

A corrosão pode ser definida como deterioração de um material, geralmente metálico por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Essas deteriorações representam alterações estruturais, mecânicas e químicas tornando o material inadequado para o uso (Gentil, 1996).

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos, a saber (Celso Gnecco, 2003):

- Corrosão em meios aquosos (90%)

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

Para estruturas e equipamentos de aço o meio corrosivo mais importante é a atmosfera, sendo que a corrosão vai depender da concentração de oxigênio, umidade do ar, tempo de permanência de um eletrólito na superfície metálica, temperatura e atmosferas agressivas (Fazenda, 2005). A Figura 8 apresenta o efeito da umidade relativa no grau de corrosão de superfícies ferrosas, como o aço carbono. (Celso Gnecco, 2003).

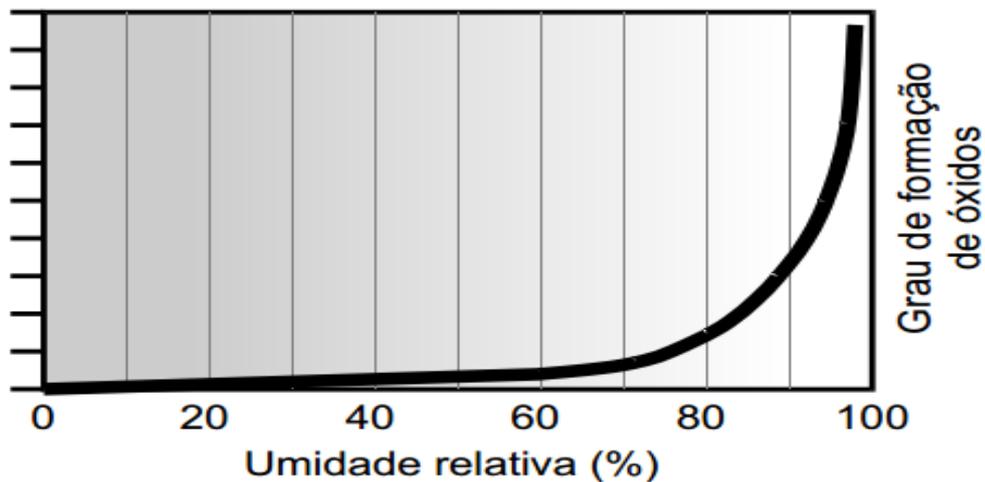


Figura 8: Relação entre umidade relativa e a taxa de formação de óxidos (Celso Gnecco, 2003)

### 3.4.1 TIPOS DE CORROSÃO

Entre parênteses está indicada, de forma estimada, a incidência de cada um dos tipos de corrosão. Nota-se que a corrosão em meios aquosos é a mais comum, e isto é esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, onde a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, uma forma de corrosão generalizada de grande incidência, ocorre através da condensação da umidade na superfície do metal (Celso Gnecco, 2003). Assim, de uma forma geral, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo quase todos os casos de deterioração por corrosão existente na natureza (Magnan, 2011) (Gentil, 1996):

- Corrosão Eletroquímica: Realiza-se necessariamente na presença de água líquida; temperaturas abaixo do ponto de orvalho, sendo a grande maioria a temperatura ambiente; formam-se pilhas de corrosão havendo a reação de oxidação em um local e a reação de redução em outro, havendo um deslocamento dos elétrons envolvidos entre os dois locais.
- Corrosão Química: menos frequente na natureza e surgiu basicamente com a industrialização, envolvendo operações em temperaturas elevadas. Caracteriza-se por realizar-se na ausência de água líquida; em temperaturas elevadas, sempre acima do ponto de orvalho; realiza-se devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo, não havendo deslocamento de elétrons, como no caso das pilhas de corrosão eletroquímica.

A classificação segundo o meio é útil no estudo dos mecanismos de ataque, entretanto, querendo-se avaliar os danos causados pela corrosão torna-se mais conveniente se fazer uma classificação conforme apresentado na Figura 9 e descrita a seguir (Gentil, 1996):

#### **a) Corrosão Uniforme**

É a forma menos agressiva de corrosão. O ataque, neste caso, se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica, e sua penetração média é igual em todos os pontos.

#### **b) Corrosão em Placas**

Abrange os casos intermediários entre a corrosão uniforme e a corrosão localizada. Ocorre em algumas regiões da superfície.

#### **c) Corrosão Alveolar**

A corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.

#### **d) Corrosão Puntiforme (pite)**

Este tipo de ataque, assim como a intergranular e intragranular, é uma das formas mais perigosas em que a corrosão pode-se apresentar. Neste caso a quantidade de material afetado não guarda relação com a magnitude dos inconvenientes. Durante a corrosão puntiforme, ou pite, o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal, muitas vezes transpassando. Uma variação deste tipo de corrosão é a corrosão em frestas, ou Crevice Corrosion.

#### **e) Corrosão em Frestas**

É uma variação da corrosão puntiforme e se apresenta em uniões ou zonas em que a renovação do meio corrosivo só pode ser obtida por difusão movimento de íons causado por um gradiente de concentração. Esta condição de não renovação do meio corrosivo (estagnação) pode ser obtida também quando se tem sedimentação ou quando se utilizam juntas de material absorvente ou poroso. De uma maneira geral este tipo de corrosão ocorre em frestas com espessura de poucos centésimos de milímetro ou menor.

#### **f) Corrosão Intergranular**

Este tipo de corrosão localiza-se entre os grãos da estrutura cristalina do material (contorno de grãos) metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado, como é o caso da corrosão sob tensão fraturante (stress corrosion cracking, SCC).

#### **g) Corrosão Intragranular**

Este tipo de corrosão se processa no interior dos grãos cristalinos do material metálico o qual, pela perda de suas propriedades mecânicas, assim como na caso da corrosão intergranular, poderá fraturar à menor solitação mecânica com efeitos muito mais catastróficos que o caso da intergranular.

#### **h) Corrosão Filiforme**

A corrosão filiforme se processa sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com filmes poliméricos, tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento.

### i) Corrosão por Esfoliação

A corrosão por esfoliação ocorre em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, separa as camadas ocasionando um inchamento do material metálico.



Figura 9: Diferentes tipos de corrosão (Gentil, 1996)

### 3.4.2 PINTURA COMO MÉTODO DE PROTEÇÃO A CORROSÃO

A pintura com certeza é o método mais barato e apropriado para proteção de estruturas metálicas contra a corrosão, pois a sua facilidade de aplicação e manutenção a torna um método extremamente viável em vários tipos de situações (Gentil, 1996). Entretanto é necessário escolher bem o tipo de tinta que deve proteger a superfície metálica (Celso Gnecco, 2003).

As tintas anticorrosivas são aquelas exclusivas para proteção metálica, de secagem ao ar podendo ser mono ou bi componentes. Para um bom desempenho, estas tintas devem possuir uma boa aderência a superfície em que serão aplicadas, devem ser impermeáveis de modo a manter os agentes corrosivos o mais afastado possível do metal e uma flexibilidade superior de modo a que não rachem com a dilatação térmica que acontece naturalmente em um metal (Celso Gnecco, 2003).

A proteção por barreira é um tipo de proteção que todas as tintas oferecem, em que é avaliado o tempo que os agentes corrosivos demoram para atravessar uma película de tinta. Porém apenas as formuladas com alto teor de sólidos, com pigmentos lamelares e tenso ativos apresentam grande durabilidade, mesmo expostas em ambientes extremamente agressivos (Celso Gnecco, 2003).

A proteção anódica funciona com a presença de pigmentos anticorrosivos, sendo que esses pigmentos tem a função de alterar a agressividade do meio corrosivo e formar camadas isolantes junto ao metal quando agentes corrosivos atravessam a película de tinta (Gentil, 1996) (Celso Gnecco, 2003).

Os métodos de proteção contra a corrosão eletroquímica baseiam-se em impedir ou controlar o funcionamento de pilhas de corrosão. Os revestimentos apresentam-se como métodos de controle da corrosão baseados na aplicação, sobre a superfície a ser protegida, de substâncias capazes de formar uma película dificultando, ou até impedindo, o contato da superfície do substrato com o meio corrosivo, objetivando minimizar, ou até mesmo cessar, a degradação do substrato pela ação do meio. O principal mecanismo envolvendo este tipo de proteção se dá por barreira onde, dependendo de sua natureza e/ou composição, podem também atuar como inibidores anódicos ou catódicos. Sendo assim, um dos métodos mais convenientes para proteger um substrato metálico dos efeitos prejudiciais do meio ambiente é depositar sobre o mesmo uma barreira polimérica. Esta barreira age

somente pelas propriedades do polímero ou pela inclusão de pigmentos inertes que aumentam o caminho de difusão através do revestimento (Souza, 2010).

Como técnica de proteção anticorrosiva, a pintura possui uma série de características importantes, tais como facilidade de aplicação e de manutenção, relação custo/ benefício atraente e ainda pode proporcionar outras propriedades adicionais como (Gentil, 1996):

- Finalidade estética: Neste caso o objetivo é tornar o ambiente agradável;
- Sinalização de estruturas ou de equipamentos;
- Identificação de fluidos em tanques ou tubulações;
- Auxílio na segurança industrial;
- Impedir a incrustação de microrganismos marinhos nos cascos das embarcações: A aplicação das chamadas tintas anti-incrustantes ou “antifouling” nos cascos das embarcações evita a incrustação de microrganismos marinhos nos mesmos, o que contribui para evitar o consumo excessivo de combustível e aumentar a durabilidade da proteção anticorrosiva;
- Permitir maior ou menor absorção de calor: Através do uso correto das cores das tintas pode-se, por exemplo, reduzir as perdas por evaporação em tanques de combustível. A cor branca é a mais indicada para esta finalidade. Já a cor preta é recomendada para os casos em que há necessidade de uma maior absorção de calor;
- Diminuição da rugosidade superficial: A pintura pode ajudar a diminuir a rugosidade superficial, para facilitar o escoamento de fluidos;
- Identificação de falhas em isolamento térmico de equipamentos: Através da utilização de tintas indicadoras de temperatura pode-se detectar a presença de falhas no isolamento térmico, uma vez, que nos locais de falhas do mesmo, a pintura muda de cor;

É comum definir-se esquema de pintura como sendo um procedimento dentro

do qual se especificam todos os detalhes técnicos envolvidos em sua aplicação. Para fins de proteção anticorrosiva de estruturas metálicas ou de equipamentos, um esquema de pintura é composto, na maioria dos casos, por três tipos de tinta: Tinta de fundo ou primária (“primer”), tinta intermediária e tinta de acabamento. É importante ressaltar que nem sempre é necessária a presença da tinta intermediária. Em alguns casos, dependendo de especificação do esquema de pintura, ela pode ser substituída por uma demão adicional de tinta de fundo ou da tinta de acabamento (Magnan, 2011):

- Tintas de fundo ou primárias (“primer”): São aquelas que são aplicadas diretamente ao substrato. E são responsáveis pela aderência dos esquemas de pintura.
- Tintas intermediárias: São tintas normalmente utilizadas nos esquemas de pintura com a função de aumentar a espessura do revestimento, com um menor número de demãos, com o objetivo de melhorar as características de proteção por barreira do mesmo
- Tintas de acabamento: São as tintas que têm a função de conferir a resistência química ao revestimento, pois são elas que estão em contato direto com o meio corrosivo. Além disso, são as tintas que conferem a cor final aos revestimentos por pintura.

### **3.5 PREPARO DE SUPERFÍCIE**

A preparação da superfície é realizada com dois grandes objetivos. O primeiro consiste em remover da superfície materiais que possam impedir o contato da tinta com a mesma. O segundo, diz respeito à necessidade de se criar um adequado perfil de rugosidade capaz de permitir a ancoragem mecânica da primeira demão da tinta de fundo ao substrato. Sendo assim, a preparação da superfície constitui uma etapa importantíssima na execução de uma pintura industrial sendo especificamente diferente para cada tipo de substrato (Tintas WEG).

Um dos fatores mais importantes para se obter uma boa aderência dos revestimentos por pintura aos substratos, sem dúvida alguma, é a preparação da superfície. No caso de chapas e perfis de aço carbono novos, temos que considerar também a presença de carepa de laminação que deve ser removida por jateamento abrasivo com pressão ou com turbinas centrífugas para criar o perfil de rugosidade adequado.

A limpeza de superfície é uma etapa da preparação do substrato para a pintura que visa remover os contaminantes da superfície como, por exemplo, óleos, graxas, sais, produtos de corrosão e pintura envelhecida não aderente e/ou com fissuras, que são extremamente prejudiciais ao desempenho dos revestimentos, principalmente em relação à proteção anticorrosiva, e criar condições adequadas para a aderência dos mesmos aos substratos, independentemente do mecanismo de aderência envolvido (Gnecco C., 2014).

Os tipos de tratamento de superfície para o aço estão muito bem definidos através de diversas normas:

- 1- Steel Structures Painting Council (SSPC) Pittsburg P.A, USA;
- 2- Norma Sueca SIS 05 5900 (1967) Pictorial Surface Preparation Standard for Painting Steel Surfaces.
- 3- Norma Britânica BS 5493
- 4- Shipbuilding Research Association of Japan Standards for the Preparation of Steel Surface Prior to Painting (Padrão SPSS)
- 5- NACE National Association of Corrosion Engineers
- 6- Preparation of Steel Substrates Before Application and Related Products (ISO 8501 -1)

### **3.5.1 LIMPEZA POR JATEAMENTO ABRASIVO**

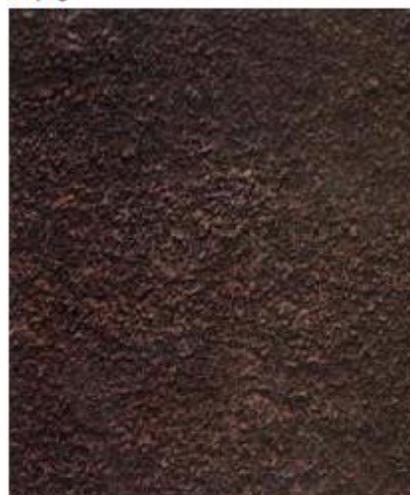
Método mais eficiente para a remoção da camada de óxidos e outras substâncias depositadas sobre a superfície, empregando abrasivos projetados a altas pressões. Este tipo de limpeza é mais recomendável por apresentar grande eficiência, limpeza adequada e deixar na superfície uma rugosidade excelente para uma boa

ancoragem da película de tinta. Quanto melhor o grau de limpeza e maior o perfil de rugosidade, maior será a adesão das tintas e melhor o desempenho e a durabilidade do esquema de pintura. A figura 10 mostra os quatro graus de oxidação que devem ser observados quando se faz necessário a utilização de um jateamento abrasivo, especificados conforme a norma ISO 8501-1 (Tintas WEG).

**Grau A** – superfície de aço com carepa de laminação aderente, mas com pouca ou nenhuma oxidação.



**Grau C** – superfície de aço na qual a carepa de laminação já deu lugar a oxidação, podendo o restante ser removido por raspagem.



**Grau B** – superfície de aço com início de oxidação e da qual a carepa de laminação começou a desprender.



**Grau D** – superfície de aço onde já se apresenta corrosão acentuada com presença de *pits* e alvéolos.



Figura 10: Graus de corrosão da superfície do aço conforme norma ISO 8501-1

Na limpeza por jateamento abrasivo estão padronizados quatro diferentes graus, classificados em vários padrões internacionais, entre eles Jato ligeiro (brush off), jato ao metal cinza, Jato ao metal quase branco e jato ao metal branco.

Para o padrão de jato ao metal quase branco, que será utilizado neste trabalho, sugere a retirada quase que total dos óxidos, carepas de laminação, etc., admitindo-se cerca de 5% da área limpa com manchas ou raias de óxidos encrustados. Atende aos seguintes padrões: ISO 8501-1 Sa 2½, SA 2½ – SP 10, NACE 2, BS 2º qualidade, SPSS JASH 2 JASD 2. Este padrão está ilustrado na figura 11.

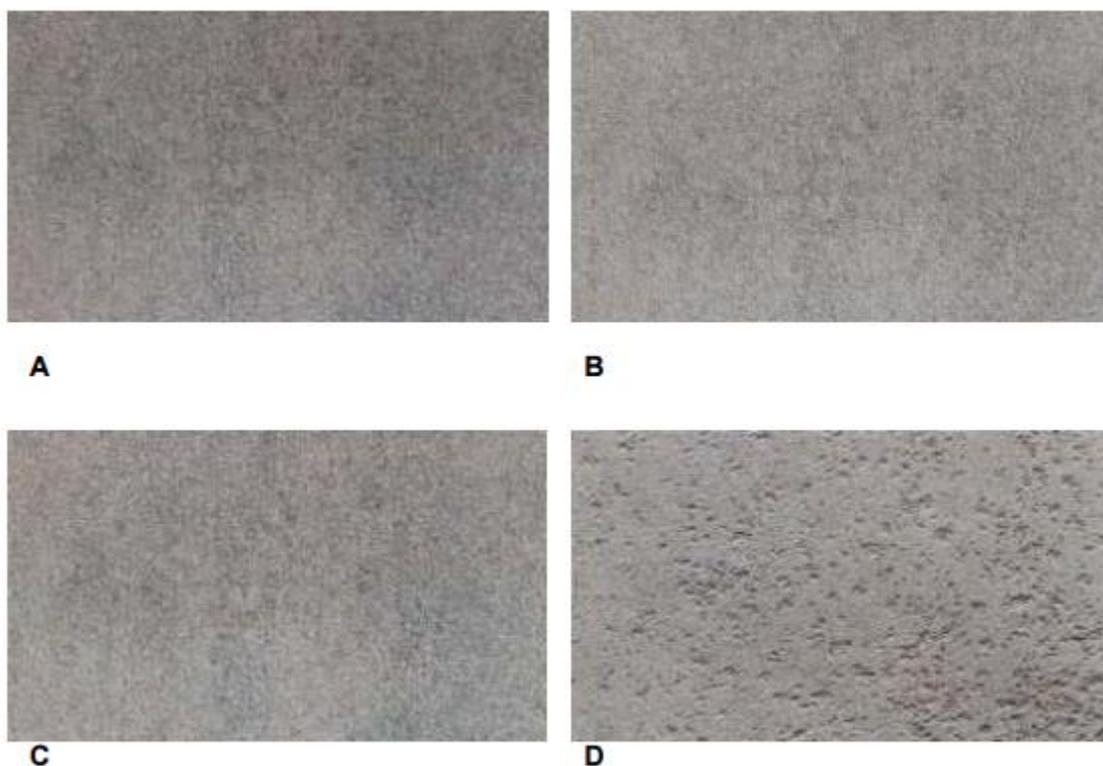


Figura 11: Resultados do jato ao metal quase branco – tipo de jateamento que será utilizado neste trabalho

### 3.6 RUGOSIDADE

O perfil de rugosidade é um fator importante para a aderência mecânica dos revestimentos. Ocorre que não existe uma regra básica para estabelecer a altura ideal do perfil em função da espessura dos revestimentos. O que existe são informações técnicas, muitas delas antigas, que preconizam determinados valores, independentemente do tipo e natureza química dos revestimentos. Como descrito anteriormente, a tecnologia de tintas evoluiu muito nos últimos anos, especialmente no que diz respeito ao teor de sólidos e à espessura por demão. Entretanto, os requisitos com relação ao perfil de rugosidade mudou pouco e, mesmo assim sem um critério bem estabelecido (Gnecco C., 2014).

A altura do perfil de rugosidade tem uma influência substancial na aderência dos revestimentos aos diferentes tipos de substrato metálico, especialmente os de aço-carbono. Neste sentido, um conceito ainda muito utilizado é de que quando se aumenta a espessura do revestimento há que se aumentar o perfil de rugosidade (Gnecco C., 2014).

Os fatos apresentados mostram como é importante o controle do perfil de rugosidade das superfícies metálicas. Conforme ilustrações da Figura 12, a rugosidade muito elevada pode resultar na presença de picos com espessura de tinta muito baixa, ou até mesmo descobertos, o que se constitui num ponto vulnerável para o aparecimento prematuro de pontos de corrosão. Já uma rugosidade muito baixa pode prejudicar a aderência dos revestimentos aos substratos. Logo, a rugosidade ideal é aquela que propicia boas condições de aderência e boa perfil de rugosidade.

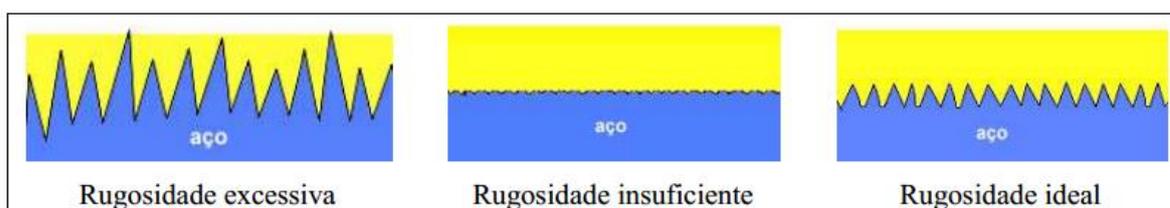


Figura 12: Diferentes tipos de perfis de rugosidade que podem ser observados (Gnecco C., 2014)

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma tinta utilizando diferentes adições de pentóxido de nióbio cristalino sobre uma formulação já existente (Rekomar DES 608), avaliar as suas propriedades finais como a eficiência anticorrosiva e comparar com a mesma tinta que contém apenas dióxido de titânio.

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- 1) Obter à partir do ácido nióbico calcinado, pentóxido de nióbio em diferentes formas cristalinas T, TT e H.
- 2) Caracterizar o pentóxido de nióbio formado utilizando microscopia eletrônica de varredura e difração de raios x.
- 3) Desenvolver uma tinta que usa o pentóxido de nióbio formado como pigmento branco anticorrosivo.
- 4) Testar a eficiência anticorrosiva do pentóxido de nióbio frente ao aço puro e também à uma formulação contendo dióxido de titânio como pigmento branco anticorrosivo, utilizando o teste de névoa salina.

## **5. METODOLOGIA**

### **5.1 LAVAGEM DO ÁCIDO NIÓBICO**

A lavagem do ácido nióbio  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (CBMM) foi feita da seguinte maneira: Inicialmente 500 gramas de ácido nióbio foram colocadas em um béquer de 1 litro, em seguida o mesmo foi completado com água deionizada na temperatura ambiente. O béquer contendo o ácido nióbio e água foi deixado em estufa à 353K até a completa evaporação da água presente.

### **5.2 CALCINAÇÃO DO ÁCIDO NIÓBICO**

Foram pesadas amostras de ácido nióbio em 3 cadinhos diferentes, em seguida, foram calcinados em um forno tipo mufla, a três temperaturas máximas diferentes, 773K, 973K e 1173K, sendo realizada a seguinte programação para todas as amostras: 673K por 3 horas seguido da temperatura máxima por 4 horas.

Após a retirada do forno tipo mufla, as amostras foram repesadas para avaliar a perda de massa na calcinação.

#### **5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

As três amostras de Pentóxido de nióbio formado foram caracterizados através de técnicas de difratometria de raios x utilizando o difratômetro Shimadzu XRD 7000 e microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio de varredura eletrônica EVO MA 15 – Zeiss utilizando um detector do tipo C2D (Cascade current detector), ambos equipamentos localizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/DAEM

### 5.2.3 DESENVOLVIMENTO DE UMA TINTA CONTENDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO

Foi formulada uma tinta contendo 16% em massa de dióxido de titânio como pigmento branco. Foram adicionadas a esta formulação 1,5% e 3% em massa de ácido níobico e pentóxido de nióbio obtidos a partir dos três diferentes tratamentos térmicos, além da formulação padrão contendo apenas dióxido de titânio, totalizando 9 formulações. O quadro 1 apresenta as quantidades de matérias primas utilizadas na formulação padrão, assim como, cada etapa do processo. A tinta foi produzida, realizando-se inicialmente, a pesagem das matérias primas em uma balança semi-analítica. As matérias primas foram misturadas e dispersas utilizando o disco dispersor de alta rotação.

**Quadro 1: matérias primas utilizadas e suas respectivas porcentagens em massa utilizadas**

Matéria Prima	Porcentagem em massa	Processo
Resina Alquídic	19%	Pré-mistura (15 minutos de homogeneização após adição)
Aditivo dispersante	1%	
Aditivo	0,2%	
Aditivo reológico	1,0%	Dispersão (20 minutos em alta rotação após adição das matérias primas)
Carga 1	6,5%	
Carga 2	4,5%	
Dióxido de titânio	16,0%	Completagem (15 minutos de homogeneização após a adição das matérias primas)
Xileno	12,2%	
Resina alquídic	22,4%	
Resina poliéster	6,0%	
Masterbatch Fosfato de zinco	9,0%	
Aditivo anti-pele	0,2%	
Secante	2,0%	

Foi adotado como padrão o valor em massa de 900 gramas para todas as formulações, sendo este valor, o mais adequado para realizar dispersões em embalagens de 0,900 litros. A figura 13 apresenta o dispersor de bancada utilizado para fabricação das tintas.



Figura 13: Disco dispersor utilizado para produzir as tintas em laboratório

#### **5.2.4 LIMPEZA DA SUPERFÍCIE DAS CHAPAS DE APLICAÇÃO**

As chapas de aço carbono foram previamente desengorduradas, sendo lavadas com detergente comum e em seguida imersas em xileno para remoção de óleos e gorduras, por fim foram tratadas com jateamento abrasivo com granalha de aço até o perfil SA 2½, limpeza por jateamento ao metal quase branco, o jato deve remover toda a carepa de laminação e outras impurezas, de modo que possam aparecer apenas pequenas manchas na superfície, na forma de pontos ou listras.

#### **5.2.5 AVALIAÇÃO DO PERFIL DE RUGOSIDADE**

O perfil de rugosidade das chapas foi medido com o auxílio do aparelho positector SPG – DeFelsko, a metodologia foi a mesma utilizada para medir a espessura seca.

### **5.2.6 APLICAÇÃO DA TINTA NAS CHAPAS DE AÇO PREPARADAS**

As formulações de tinta foram aplicadas com o auxílio de uma pistola DeVilbiss JGA 502 FX 704 – utilizando uma pressão de pulverização de 50 psi. Todas as aplicações foram realizadas com a diluição de 5% em massa de xileno. As bordas das chapas foram devidamente protegidas com uma tinta anticorrosiva – Oxibond DHS 907.

### **5.2.7 AVALIAÇÃO DA ESPESSURA SECA**

Após a aplicação da tinta ter sido realizada nos dois lados de cada chapa, cada uma foi deixada curar em uma temperatura de 25°C. Passado este período foi feita a medição da espessura seca utilizando um equipamento de DFT (Dry Film Thickness), medidor de espessura seca. Inicialmente o aparelho foi calibrado em duas chapas de espessura conhecida, uma contendo espessura “zero” e outra contendo espessura de 24,2 µm. Após a calibração foram feitas 6 medidas da seguinte maneira, foram feitas 2 medidas partindo de uma linha reta a partir da lateral da chapa distando 4 centímetros do limite superior e 2,5 centímetros partindo dos lados esquerdo e direito da chapa. De maneira semelhante as mesmas medidas foram feitas distando 10 centímetros do limite superior e 16 centímetros do limite superior, a figura 14 ilustra o método utilizado para medição.

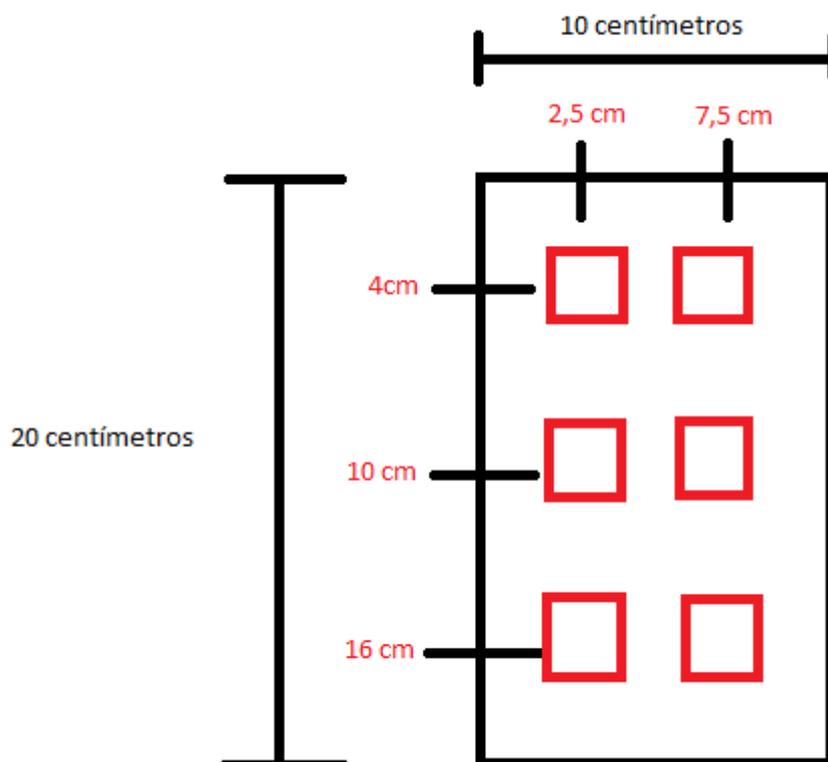


Figura 14: Pontos utilizados na medição de espessura seca

### 5.3 CAMARA DE NÉVOA SALINA

O ensaio de névoa salina constituiu na pulverização de uma solução de água contendo 5% de NaCl dentro de uma câmara fechada, a uma temperatura controlada de  $35^{\circ}\text{C} \pm 5$ , conforme norma ASTM B117, sobre a superfície das chapas com tinta aplicada. As chapas foram preparadas sendo realizado um corte longitudinal no centro das mesmas conforme fotos no anexo. O tempo de exposição dentro da câmara para todos os testes foi de 216 horas.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO

As análises de MEV das amostras dos Pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  773K,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  973K e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1123K estão apresentados nas figuras 15 a 18.

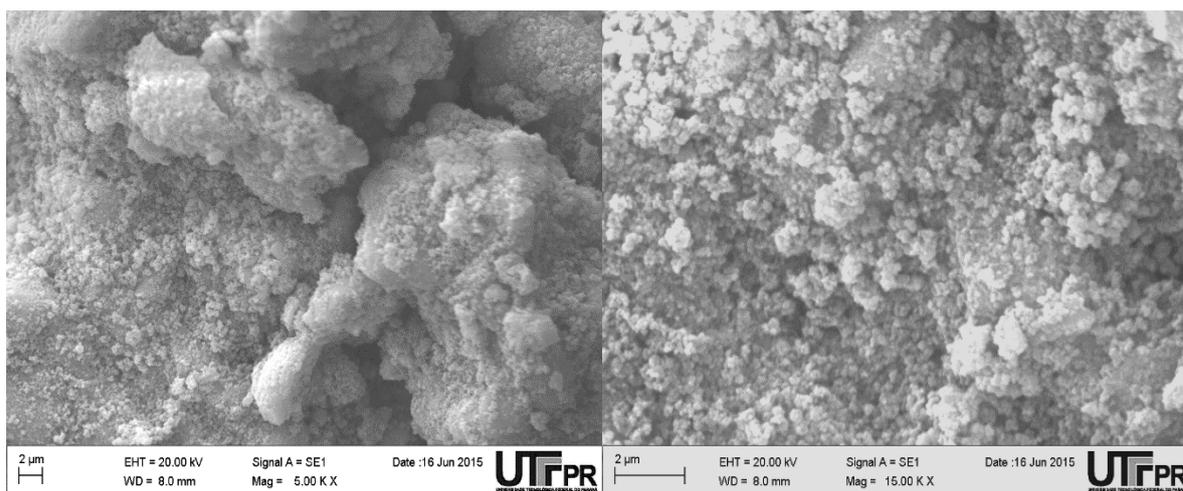


Figura 15: análises de MEV para o ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

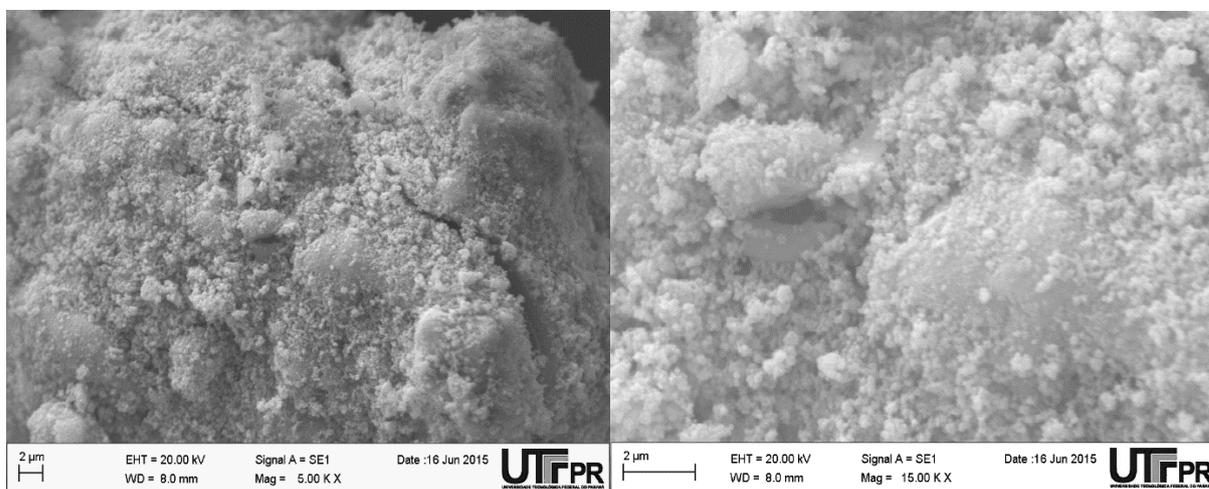


Figura 16: análises de MEV para o pentóxido de nióbio calcinado a 773 K

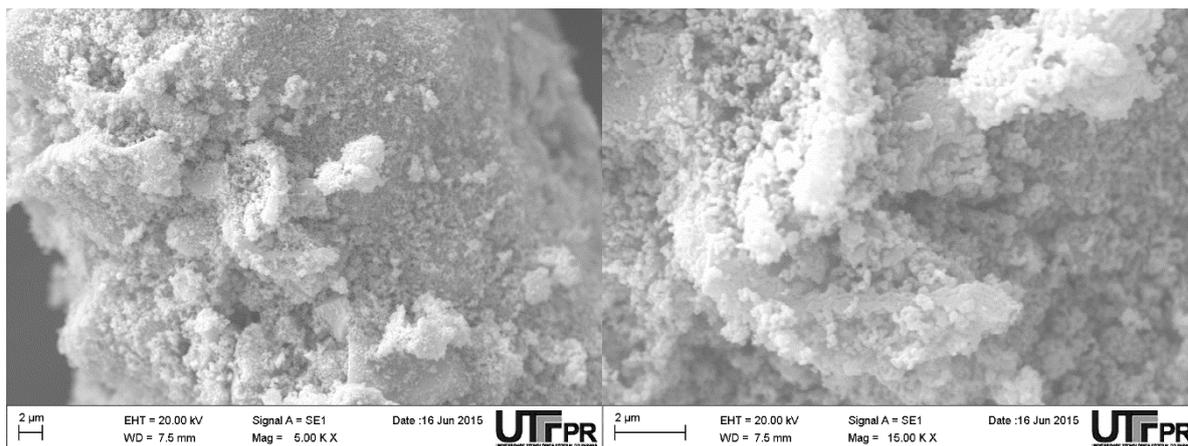


Figura 17: Análises de MEV para o pentóxido de nióbio calcinado a 973 K

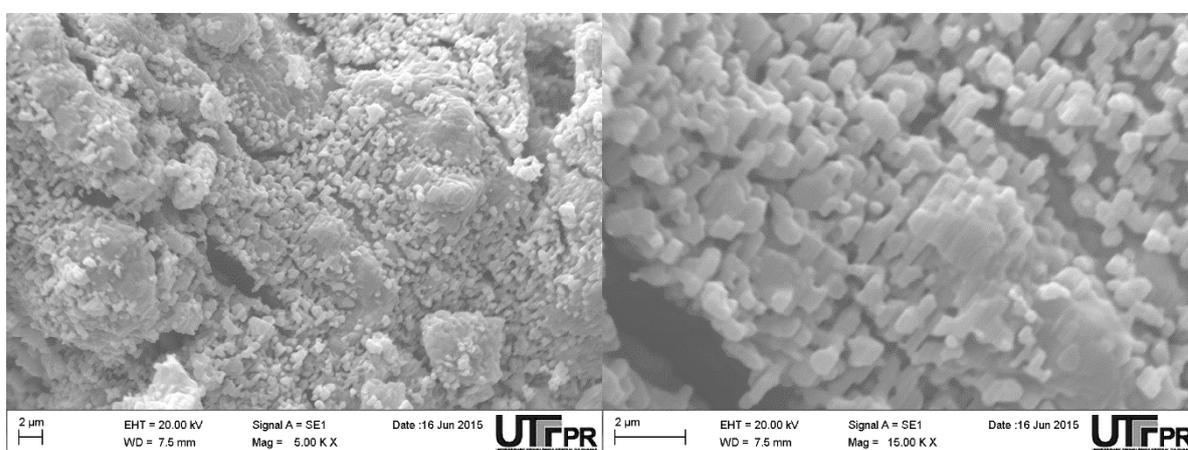


Figura 18: Análises de MEV para o pentóxido de nióbio calcinado a 1173K

Conforme pode ser observado nas figuras 15,16,17 e 18 as análises de MEV revelam que, o ácido nióbio, quando tratado a temperaturas mais elevadas apresenta uma compactação maior das estruturas cristalinas devido a maior perda de água e também a sinterização de pequenas partículas, provocando uma redução na área superficial (STEFFENS, 2010). Em contrapartida o aspecto existente nas calcinações com temperaturas menores se apresentam com flocos menores, separados e rugosos, evidenciando uma provável área superficial mais elevada. Característica que pode ser confirmada através com uma análise textural de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

Estudos indicam que a alteração na área superficial decorre de um complexo mecanismo de desidratação em calcinações próximas a temperatura de 873K (STEFFENS, 2010) (TREVISANI, 2013).

Para aplicações em tintas, pigmentos com áreas superficiais menores, geralmente necessitam de menor quantidade de aditivos para realizar sua dispersão, além do mais, a estrutura compactada vista, pode ser benéfica na aplicação de

revestimentos anticorrosivos, visto que, podem formar uma proteção por barreira maior, evitar a passagem de água, sais e gases, e garantir uma melhor proteção contra a corrosão.

### 6.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As figuras 19 e 20, apresentam os difratogramas de raios x para o ácido nióbio e cada uma de suas calcinações a diferentes temperaturas

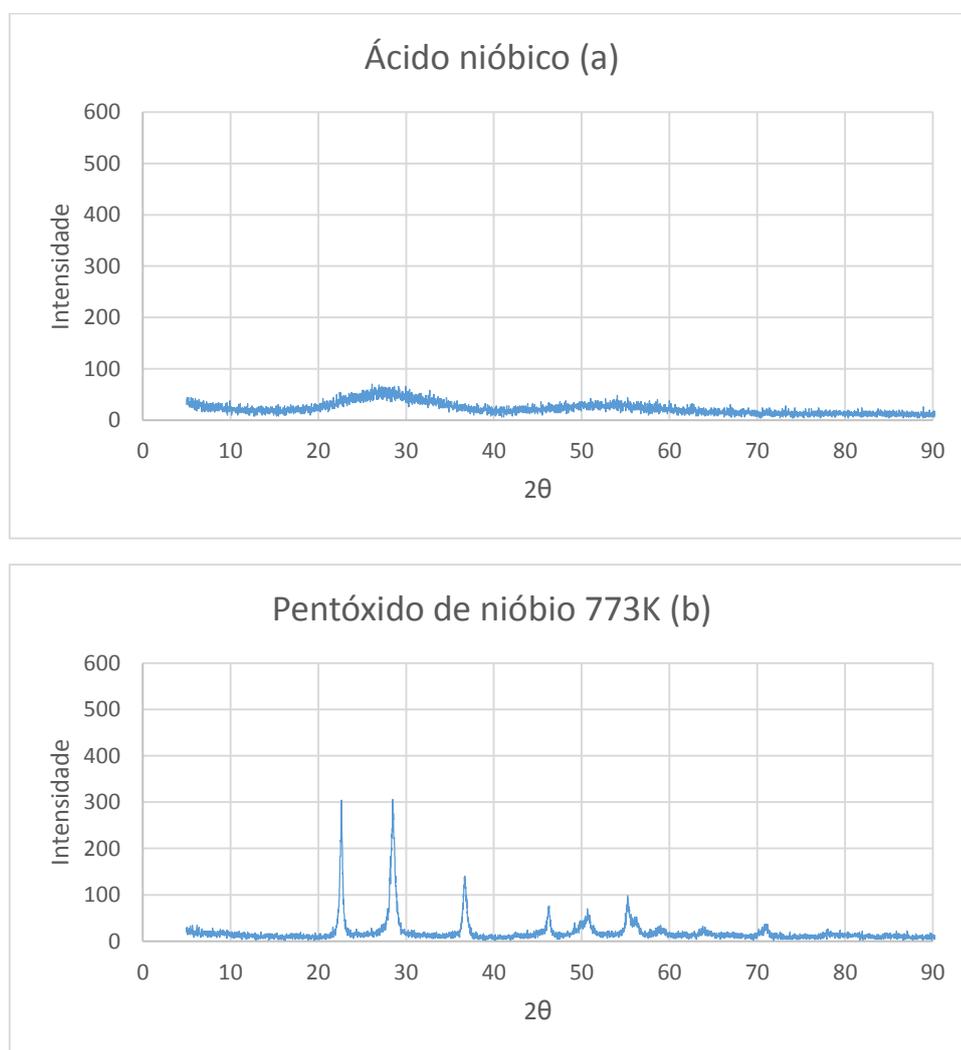


Figura 19: Difratogramas de raios x para o ácido nióbio (a) e o pentóxido de nióbio (b) calcinado a 773K

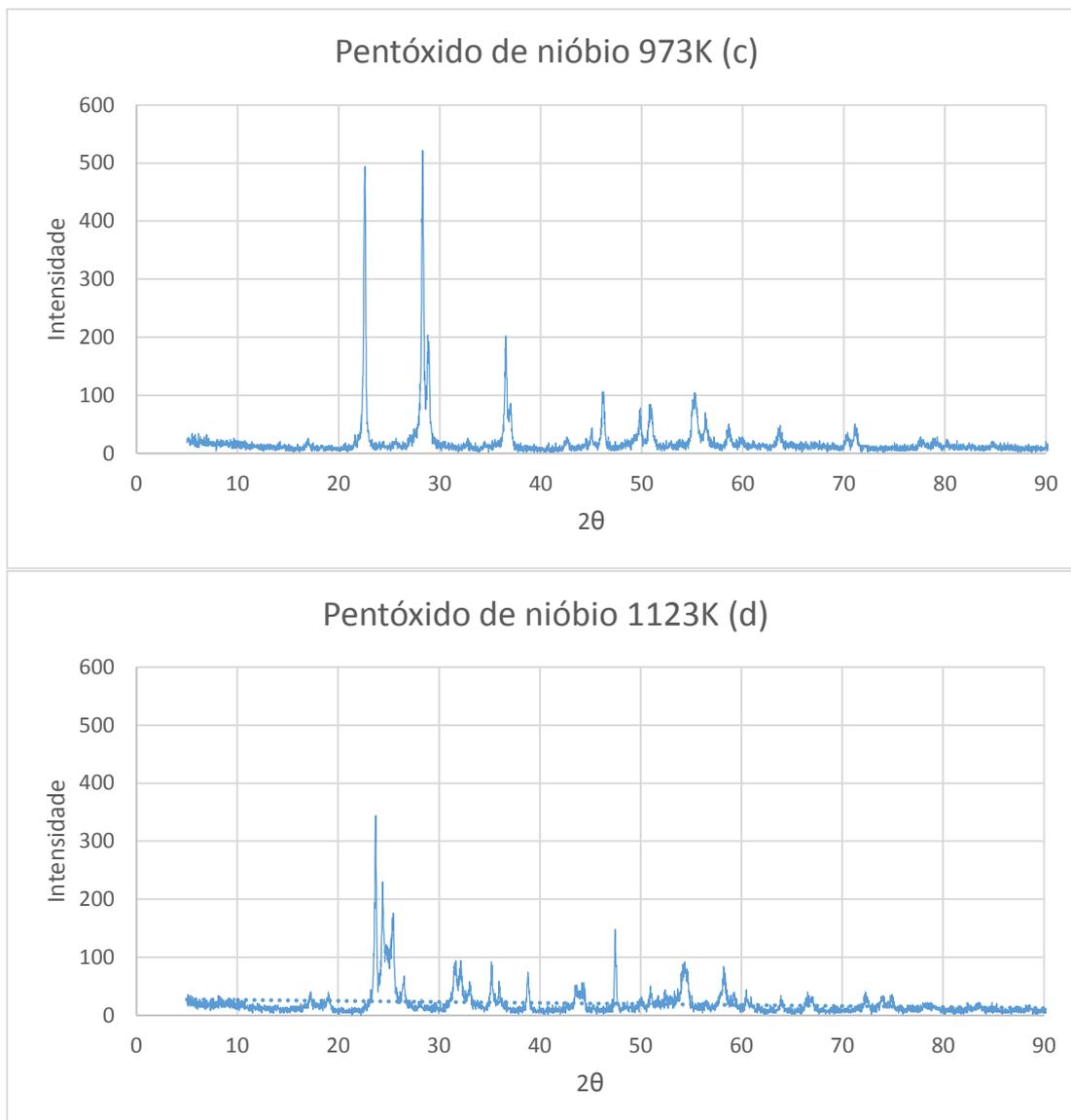


Figura 20: Difratogramas de raios x para o pentóxido de nióbio calcinado a 973K e o pentóxido de nióbio (d) calcinado a 1123K

Baseando-se nos gráficos das figuras 19 e 20, é possível observar 4 caracterizações distintas para os compostos em estudo. As estruturas químicas do pentóxido de nióbio são complexas aonde algumas fases estequiométricas e não estequiométricas coexistem.

O difratograma do material calcinado a 773K possui uma fase constituída por uma estrutura hexagonal de  $Nb_2O_5$ , sendo evidenciado pela presença dos picos em 24, 28, 36, 47, 51, 55 e 56 além disso é possível observar a formação da fase TT que indica a presença de  $NbO_2$  com estrutura tetragonal. Para o material calcinado a 973K os picos se tornam mais bem definidos isto sugere um grau de cristalinidade maior e tamanhos de partículas maiores. A resolução mais alta da calcinação na temperatura

de 973K indica a presença de uma das macro fases cristalinas de nióbio, entretanto, o pentóxido de nióbio é conhecido por apresentar diferentes modificações, a sua estrutura básica consiste em um unidade celular defeituosa, com seis ou sete átomos de oxigênio coordenados ao átomo de nióbio. Os dados revelaram a presença de  $\text{NbO}_2$  e outra fase de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nos picos localizados em 27, 28, 36, 37, 42, 45, 51, 55 e 57.

Existe uma mudança súbita na morfologia observada após a calcinação a 1173K, esta mudança também aparece na estrutura cristalina. A calcinação nesta temperatura forma um novo sistema monoclinico, também é possível observar  $\text{NbO}_2$  Como uma fase menor, entretanto, o sistema formado aparenta uma nova estrutura, semelhante ao rutilo (H.Y. Kim, 2003).

O aquecimento a temperatura de 773K forma o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em uma estrutura hexagonal. Em 973K é observado uma separação dos picos e o novo sistema cristalino está de acordo com a fase ortorrômbica, para amostras a 1173K são observadas fases cristalinas em um sistema monoclinico (M. Paulis, 1999).

## **6.2 PREPARAÇÃO DA TINTA**

Na preparação da tinta, observou-se que somente o processo de dispersão não era suficiente para conseguir a fineza mínima necessária obtida na formulação contendo apenas dióxido de titânio, nas formulações contendo o ácido nióbico e o pentóxido de nióbio. Desta maneira foi necessário adicionar para todas as formulações, inclusive a contendo somente titânio, o processo de moagem.

Este processo consiste em passar a amostra em um equipamento chamado moinho de esferas, que contém esferas de zirconita, estas esferas sob alta rotação se chocam com a tinta promovendo uma redução de tamanho nas partículas sólidas da tinta (CETESB, 2008) (Fazenda, 2005). A figura 21 mostra uma das formulações sendo passada no moinho.



Figura 21: Processo de moagem

Para as formulações desenvolvidas observa-se um custo maior para as formulações contendo o pentóxido de nióbio e o ácido nióbico, visto que seria necessária uma etapa a mais no processo de produção da tinta. A fim de evitar um processo a mais poderia ser usado um agente dispersante mais eficiente que também proveria um custo maior a formulação final, desta maneira o pentóxido de nióbio se apresentou com um custo maior nas formulações estudadas.

### **6.3 PREPARAÇÃO DAS CHAPAS**

Após o jateamento das chapas de aço foi feita a medição do perfil de rugosidade de cada uma, para melhor apresentação dos resultados foram divididos em codificações cada uma das chapas onde foram aplicadas cada uma das formulações diferentes,

- Tinta padrão – B113 - 8469448
- Formulação com 1,5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O – B114 - 8469463
- Formulação com 3,0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O – B115 - 8469469
- Formulação com 1,5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 773K – B116 - 8469472
- Formulação com 3,0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 773K – B117 - 8469477
- Formulação com 1,5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 973K – B118 - 8469482
- Formulação com 3,0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 973K – B119 - 8469487
- Formulação com 1,5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1173K – B151 - 8469452
- Formulação com 3,0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1173K – B152 - 8469455

As médias dos perfis de rugosidade estão apresentados no Quadro 3:

Quadro 2: Perfis de rugosidade médios em cada uma das chapas jateadas

Amostra	B113	B114	B115	B116	B117	B118	B119	B151	B152
Perfil de rugosidade (µm) (médio)	40	71,8	76	43,7	50,8	49	48,5	42,8	50,5

O Quadro 4 Mostra as espessuras secas medidas em sextuplicata para cada uma das formulações aplicadas.

Quadro 3: Medidas de espessura seca realizadas para cada uma das chapas aplicadas em cada um das diferentes formulações

Amostra	B113	B114	B115	B116	B117	B118	B119	B151	B152
Medidas de Espessura seca (µm)	60,2	63,3	79,8	68,1	65,8	74,9	57,7	141	154
	59,1	66	78,9	67,5	60,8	84,3	60,3	146	139
	57,4	78,1	95,8	76,8	68,1	89	61,8	160	162
	58,5	87,6	92,9	79,8	68,3	74,8	63,9	175	144
	54,7	83,8	91,5	79,8	66,9	76	63,7	142	190
	56,7	84,5	93	80,3	69,8	71,3	60,9	154	192

Devido à dificuldade de manutenção da mesma espessura na aplicação por aspersão, pode-se observar, diferenças significativas nas espessuras secas, principalmente nas amostras B151 e B152. Entretanto podemos observar semelhanças que torna este estudo mais viável entre as amostras B113, B116, B117 e B119.

#### 6.4 TESTES DE CAMARA DE NÉVOA SALINA

Após o período de testes dentro da câmara de névoa salina foi observado o avanço da corrosão nos cortes realizados nas chapas aplicadas.

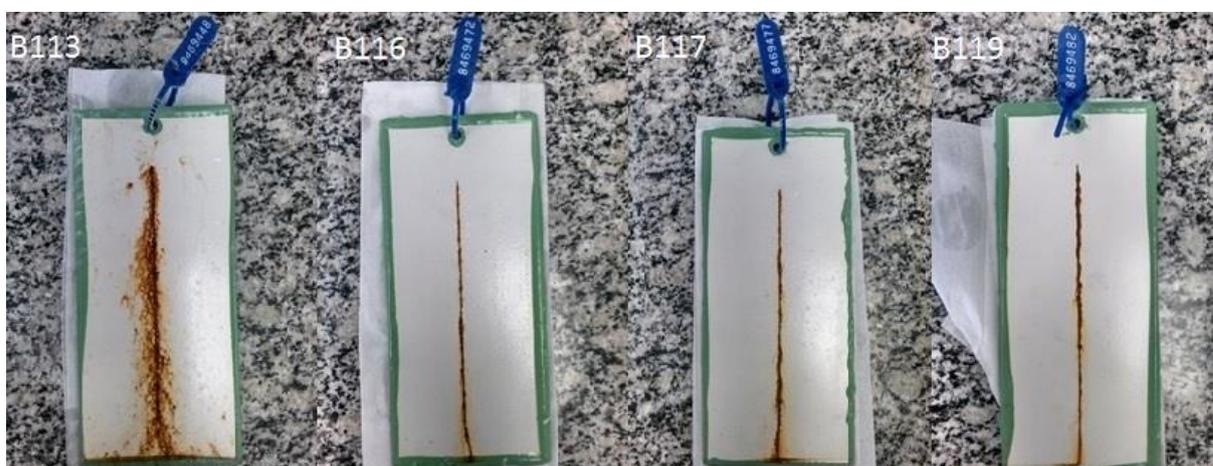


Figura 22: Diferenças do perfil de corrosão entre amostra padrão B113, e amostras com 1,5 e 3,0 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  973K (B116 e B117), e 1,5% 1173K (B119).

Conforme figura 22, pode-se observar um avanço maior na corrosão na chapa padrão – B113, visto as diferenças tanto nas espessuras secas e também em alguns perfis de rugosidade, para uma melhor comparação, podemos avaliar o padrão versus as aplicações B119, B116 e B117 por apresentarem perfis de rugosidade semelhantes e espessuras secas mais próximas. Primeiramente pode-se avaliar que a alteração na proporção de pentóxido de nióbio na fórmula, de 1,5% para 3,0%, não apresentou diferença significativa na corrosão do aço, as amostras B116 e B117 que possuem esta diferença da proporção na formulação das tintas, não apresentaram diferença nos testes de corrosão. Entretanto pode-se observar que a adição de nióbio, seja em qualquer forma cristalina estudada, em testes de névoa salina contribuiu para a resistência a corrosão.

A aplicação B119 apresentou uma leve evolução da corrosão, mas não tão pronunciada como a do padrão, B113, a espessura um pouco mais baixa pode explicar este fenômeno.

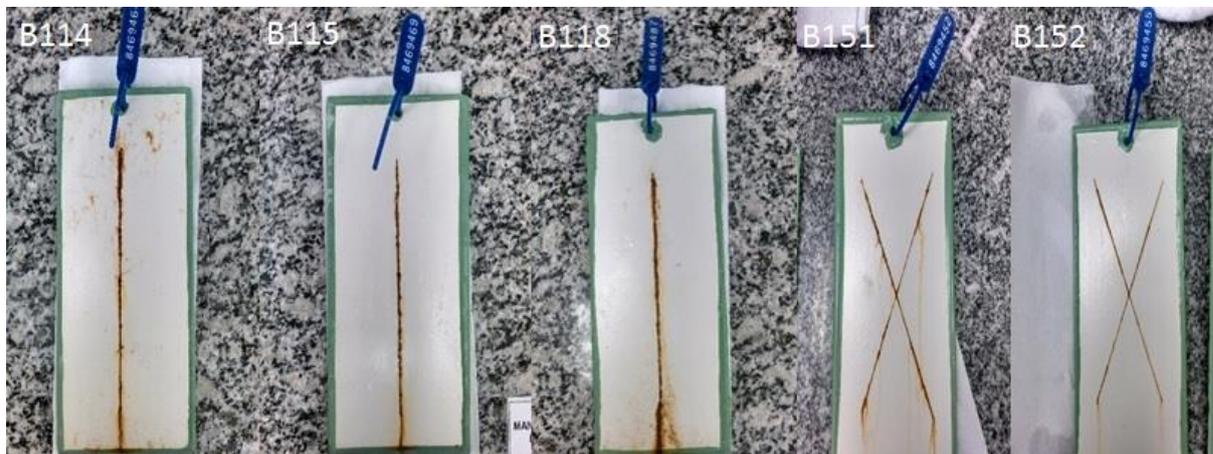


Figura 23: Diferenças entre perfis de corrosão das amostras B114, B115, B118, B151 e B152.

Conforme se pode observar na figura 23, a aplicação B114 também apresentou alguns pontos de corrosão na placa, neste caso podemos citar o perfil de rugosidade muito alto, nesta situação, provavelmente, a tinta cobriu de maneira muito precária a superfície devido ao perfil de rugosidade excessivo, causando pontos de corrosão, principalmente na parte de cima da chapa, aonde a espessura de tinta medida foi menor. Pode-se observar que para a amostra B115, não apresentou corrosão como observado na amostra B114, apesar de apresentar um perfil de rugosidade semelhante, porém, uma espessura seca maior.

Para as amostras B151 e B152 a corrosão foi inexistente, fato que foi provavelmente causado pela espessura seca muito alta.

## 7 CONCLUSÃO

Foi possível obter diferentes formas cristalinas de pentóxido de nióbio a partir do ácido nióbico na metodologia utilizada, através da calcinação em temperaturas diferentes, conforme pode ser comprovado através do MEV e da difração de raios X.

O processamento de pentóxido de nióbio na fabricação de tintas faz-se necessário adicionar mais uma operação para atingir o grau mínimo de dispersão das partículas, como das matérias primas, aonde com a escolha correta de um aditivo dispersante mais eficaz e/ou adequado seria possível evitar a moagem. Contudo, visto que o tanto o ácido nióbico como o pentóxido de nióbio apresentam boas propriedades anticorrosivas, e sua adição em formulações em tintas foi pequena, 1,5% e 3,0%, pode-se afirmar que os custos associados ao processo e desenvolvimento de novos aditivos dispersantes podem ser minimizados ou até revertidos em ganhos com a boa performance anticorrosiva.

Pode-se confirmar a interferência direta tanto do perfil de rugosidade como da camada de espessura seca nos perfis de corrosão.

Do ponto de vista do produto final, o titânio como pigmento branco pode ser trocado pelo nióbio, mesmo este precisando passar por um processo anterior de calcinação, que tornaria o uso industrial mais caro.

O uso de pentóxido de nióbio pode ser considerado uma alternativa em casos onde não houver a disponibilidade de dióxido de titânio para ser utilizado como pigmento para formulações de tinta.

## 8. REFERÊNCIAS

**A. Ravi Shankar U. Kamachi Mudali** Refractory metal coatings on titanium to improve corrosion resistance in nitric acid medium. *Surface & Coatings Technology*. 2013. pp. 155-164.

**Celso Gnecco Roberto Mariano, Fernando Fernandes** Tratamento de superfície e pintura. - Rio de Janeiro, 2003.

**CETESB** Guia técnico ambiental tintas e vernizes. São Paulo, 2008.

**Cunha A.O.** O estudo da tinta/textura como revestimento externo em substrato de argamassa. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2011.

**D. Hartmann** Resinas Alquídicas base água emulsionadas por inversão de fase. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Porto Alegre, 2011.

**Fazenda Jorge M.R.** Tintas e Vernizes: Ciência e tecnologia. Edgard Blucher, 2005.

**Gentil Vicente** Corrosão. Rio de Janeiro : LTC, 1996.

**Gnecco C. Fragata F.** Perfil de Rugosidade de Superfícies de Aço-carbono x Espessura de Tintas e de Esquemas de. Seminário Brasileiro de Pintura anticorrosiva. - Rio de Janeiro, 2014.

**H.Y. Kim P. Viswanathamurthi, N. Bhattarai, D.R. Lee** Calcination and morphology of Niobium oxide fibers. *Advanced materials science*. 2003. v.5.

**Izabela Nowak Maria Ziolek** Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*. 13 de Novembro de 1999. pp. 3603-3624.

**M. Paulis M. Martin, D.B. Soria, A.Diaz, J.A. Odriozola, M.Montes** Preparation and Characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. *Applied Catalysis*. 1999. v.180.

**Magnan M.C.** Tratamento de superfície e pintura. Centro Universitário Estadual da Zona Leste. Rio de Janeiro, 2011.

**Martins Ruth L.** Espectroscopia ao infravermelho - acidez de catalisadores. 2 curso ibero-americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes. - 2001.

**P. N. Rojas S. E. Rodil** Corrosion Behaviour of Amorphous Niobium Oxide Coatings. *International Journal of Electrochemical Science*. 1 de Fevereiro de 2012. pp. 1443-1458.

**Perera Dan Y.** Effect of pigmentation on organic coating characteristics. *Progress in Organic Coatings*. 3 de março de 2004. v.50. pp. 247-262.

**Philip A. Schweitzer P.E** Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance. - Boca Raton : CRC press, 2006.

**R. B. Davis Z. A. Munir** Corrosion susceptibilities of various metals and alloys in synthetic geothermal brines. *Journal Of Materials Science*. setembro de 1977. pp. 1909-1913.

**S. Anne Pauline N. Rajendran** Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. *Applied Surface Science*. 21 de Novembro de 2013. pp. 448-457.

**Silva Janiciara Botelho da** Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo. São José dos Campos : INPE, 2010.

**Souza P.R.** Avaliação do desempenho de pré-tratamentos à base de bissilanos sobre o aço carbono e aço galvanizado utilizados na indústria automotiva, Universidade de São Paulo. 2010.

**STEFFENS C.R.** Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades texturais do nióbio. 2010. Dissertação, Universidade Federal de Santa Maria.

**Tintas WEG** Manual de preparação de superfície. Guaramirim.

**TREVISANI L.F,** Estudo da Síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Universidade tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013

**Vanessa Lebarbier Marwan Houalla, Thomas onfroy** New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. *Catalysis Today*. 2012.

**Vesely David** Properties of organic coatings depending on chemical composition and structure of. *Surface & Coatings Technology*. 2010. 204. pp. 2032-2037.

**Zhao Y. et al.** Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Nano Reviews*. 2012. v.3. pp. 17631-17641.