

ESTUDO DE SISTEMAS DE PINTURA PARA ALTA TEMPERATURA À BASE DE
RESINAS PIGMENTADAS COM Nb₂O₅

Helga Stefania Maranhão Bodstein

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS
DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D.Sc.

Prof^a. Marysilva Ferreira, D.Sc.

Dra. Olga Baptista Ferraz, Ph.D.

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO – RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2006

BODSTEIN, HELGA STEFANIA MARANHÃO

Estudo de sistemas de pintura para alta temperatura à base de resinas pigmentadas com Nb₂O₅. [Rio de Janeiro] 2006

VIII. 137 p. 29.7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Corrosão em altas temperaturas
2. Tintas para altas temperaturas
3. Revestimentos à base de nióbio
4. Ensaios de corrosão

I. COPPE/UFRJ

II. Título (Série)

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DE SISTEMAS DE PINTURA PARA ALTA TEMPERATURA À BASE DE
RESINAS PIGMENTADAS COM Nb₂O₅

Helga Stefania Maranhão Bodstein

Agosto/2006

Orientador: Luiz Roberto Martins de Miranda

Programa: Metalurgia e de Materiais

Revestimentos à base de diferentes resinas, pigmentadas com o óxido de nióbio, Nb₂O₅, foram formulados visando utilização em meios corrosivos em altas temperaturas. Foram ensaiados corpos-de-prova revestidos com tintas à base de silicato inorgânico, silicato de etila e silicone, pigmentadas com óxido de nióbio e, ainda, corpos-de-prova revestidos com as tintas comerciais à base de silicato de etila e silicone, pigmentadas com zinco metálico e alumínio, respectivamente, para efeito comparativo. Tais corpos-de-prova foram ensaiados em forno sob atmosfera não contaminada; em autoclave, em meio de óleo cru com elevado índice de acidez e em campo, na refinaria Duque de Caxias, REDUC, em um equipamento denominado Pré aquecedor de forno, por onde passam gases oriundos do processo de queima. Através de análises macroscópicas e microscópicas (MEV e EDS), concluiu-se que o revestimento à base de resina de silicato de etila pigmentado com Nb₂O₅ apresentou resultados bastante satisfatórios em relação à sua resistência à corrosão.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF PAINTING SYSTEMS FOR HIGH TEMPERATURE USING RESINS
PIGMENTED WITH Nb₂O₅

Helga Stefania Maranhão Bodstein

August/2006

Advisor: Luiz Roberto Martins de Miranda

Department: Materials and Metallurgical Engineering

Coatings pigmented with niobium oxide, Nb₂O₅, have been formulated aiming at their use in corrosive environments at high temperatures. Coupons have been coated with different paints: inorganic silicate, ethyl silicate and silicon resins, pigmented with niobium oxide and others, for comparative effect, with ethyl silicate and silicon, pigmented with metallic zinc and aluminum, respectively. The coupons were tested in an oven under non-contaminated atmosphere; in a sterilizer, with crude oil with high acid value and in the field, refinery Duque de Caxias, REDUC, in an oven preheater where gases from the burning process pass through. Applying macroscopic and microscopical analysis (SEM and EDS), one concluded that the ethyl silicate resin pigmented with Nb₂O₅ presented satisfactory results in relation to its corrosion resistance.

**“Por mais que façamos, jamais
pagaremos o que devemos a Deus, aos
nossos pais e aos nossos mestres”.**

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Professor, amigo e incentivador Luiz Roberto Martins de Miranda, sem o qual este trabalho não teria sido realizado.

À Regina, Michael e Araci, pelo apoio incondicional.

Às sempre amigas Ana Carolina, Patrícia, Ana Beatriz e Queli.

Aos técnicos, colegas de trabalho e, principalmente, amigos Alecir, Flavinho e Antônio (o que seria de deste trabalho sem vocês?).

Aos professores Lúcio Satler e Ponciano pelo apoio em todo trabalho.

Aos amigos do laboratório de corrosão Daniel, Ladmir, Dayanne, Alysson, Leandro, Flavinha, Carlão, Laisa, João Carlos, Zuleica, Elisabete, Bruno, Pablo, Jéssica, Roane, Érica, Jeferson, Fabíola, Leila, Márcio e Paulo, pela amizade, ajuda e espírito de equipe.

Aos técnicos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Laércio, Robson, Júlio, João, Osvaldo, João, nos diversos ensaios.

À Márcia e ao Felipe pela dedicação nas análises em MEV.

Aos secretários Francisco, Cláudia, Célia, Bruno e Elias por toda ajuda burocrática.

A Fernando Fragata, Cristina e Marcos Sá, pela ajuda e colaboração de fundamental importância em todo trabalho, principalmente na etapa inicial.

A Tintas International, em especial ao Eng. Francisco Ganem, ao Gustavo, Heloísa, Sebastião, Gelson, Filhote e Douglas por toda ajuda na etapa de desenvolvimento e aplicação das tintas.

Aos Engenheiros Marcelo Schultz e Cypriano, sem os quais a realização dos ensaios em campo não seriam possíveis.

As agências de fomento CNPq e FAPERJ, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS	4
2.1.1. FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DAS CAMADAS DE OXIDAÇÃO	5
2.1.2. CORROSÃO DO FERRO POR OUTROS GASES	8
2.1.2.1. ENXOFRE E GASES CONTENDO ENXOFRE	8
2.1.2.2. CARBONO E GASES CONTENDO CARBONO	9
2.1.2.3. VAPOR D'ÁGUA	10
2.1.2.4. HIDROGÊNIO	11
2.1.3. CORROSÃO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO	12
2.2. TINTAS PARA ALTAS TEMPERATURAS	17
2.2.1. ASPECTOS GERAIS DAS TINTAS	17
2.2.2. SILICONES	21
2.2.3. RESINAS DE SILICATOS USADAS COMO REVESTIMENTOS	22
2.2.3.1. RESINAS DE SILICATO DE ETILA	23
2.2.3.1.1. HIDRÓLISE DO ETILSILICATO	24
2.2.3.1.2. A QUÍMICA DAS RESINAS DE ETILSILICATO	25
2.2.3.1.3. COMPOSIÇÕES DAS TINTAS À BASE DE RESINA DE ETILSILICATO	27
2.2.3.1.4. REAÇÃO DE HIDRÓLISE DOS ALQUILSILICATOS	29
2.2.3.1.5. MECANISMO DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE	30
2.2.3.1.6. MECANISMO DE CURA DO FILME	33
2.2.3.2. SILICATOS INORGÂNICOS ALCALINOS	37
2.2.3.2.1. ESTRUTURA DOS SILICATOS INORGÂNICOS	39
2.2.3.2. MECANISMO DE FORMAÇÃO DA PELÍCULA	40
	41
2.3. NIÓBIO	
2.3.1. HISTÓRICO	42
2.3.2. PRODUÇÃO DO NIÓBIO NO BRASIL	42
2.3.3. EXPORTAÇÃO	43
2.3.4. UTILIZAÇÕES DO NIÓBIO	44
2.3.5. CORROSÃO E ESTABILIDADE DO NIÓBIO	45

2.3.6.RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR ÁCIDOS MINERAIS	48
2.3.7.FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1.FORMULAÇÃO DAS TINTAS	60
3.1.1. FORMULAÇÃO INICIAL	61
3.1.2. PIGMENTO	62
3.2.ENSAIOS	62
3.2.1. ENSAIOS DE LABORATÓRIO	62
3.2.1.1. ENSAIO EM FORNO	62
3.2.1.2. ENSAIO EM AUTOCLAVE	63
3.2.2. ENSAIO DE CAMPO	66
3.3.CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	72
4. RESULTADOS	73
4.1.CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO	73
4.2. CORPOS DE PROVA ANTES DOS ENSAIOS	76
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA	76
4.2.2. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA	79
4.3. ENSAIOS EM LABORATÓRIO	81
4.3.1. ENSAIO EM FORNO	81
4.3.2. ENSAIO EM AUTOCLAVE	84
4.4. ENSAIO DE CAMPO	96
5. DICUSSÃO	119
5.1. O Nb_2O_5 COMO PIGMENTO	119
5.2. O DESEMPENHO DAS TINTAS PIGMENTADAS COM Nb_2O_5	123
6. CONCLUSÕES	126
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
8. BIBLIOGRAFIA	128
ANEXO	135

CAPÍTULO 1

Introdução

Os sistemas industriais que operam em temperaturas elevadas dependem, muitas vezes, de controladores de temperatura, de modo que a temperatura de trabalho esteja sempre acima da temperatura de condensação do meio gasoso presente. Sistemas de troca de calor, por exemplo, fazem uso de gases de combustão que, em temperaturas elevadas, ou seja, acima do ponto de orvalho de seus constituintes, não apresentam agressividade significativa. No entanto, tais gases, quando em temperaturas mais baixas, podem se condensar, tornando-se altamente agressivos do ponto de vista da corrosão. Pode-se citar o caso das refinarias de petróleo, que utilizam gases contendo SO_2 , SO_3 e CO , em presença de ar, nos sistemas de troca de calor. Este problema é exemplificado no equipamento denominado de Pré Aquecedor de Forno (PAF), onde por ele passam gases provenientes da queima de combustíveis. Este equipamento trabalha com duas temperaturas diferentes, um local com temperaturas mais baixas, denominado lado frio e outro, com temperaturas mais altas, denominado lado quente. O lado quente trabalha com temperaturas em torno de 350°C e não apresenta muitos problemas referentes à corrosão, uma vez que o meio encontra-se no estado gasoso. No lado frio do PAF, as temperaturas encontram-se entre 180° e 140°C . Algumas vezes a temperatura pode estar ainda menor que 140°C . Neste caso, onde o controle de temperatura é ineficiente, podem ocorrer condensações sobre a superfície metálica do equipamento, causando corrosões severas. A seguir é mostrada uma parte de um PAF, localizado na Refinaria de Duque de Caxias, a REDUC, onde toda a superfície metálica encontra-se corroída.

Existem diversas técnicas de proteção contra a corrosão, tais como proteção catódica, inibidores de corrosão, revestimentos metálicos, entre outros. No entanto, a técnica de proteção anticorrosiva mais utilizada e, talvez a mais conhecida, é a que utiliza sistemas de pintura. Isto se deve ao fato de maior facilidade da aplicação e manutenção em relação a outras técnicas, o que leva a uma melhor relação custo/benefício.



Figura 1.4 – Interior do PAF/REDUC, mostrando corrosão generalizada em toda superfície metálica.

A utilização de sistemas de pintura visa a proteção de estruturas metálicas pelo maior período de tempo possível, através de alguns dos mecanismos básicos de proteção: por meio de barreira, onde as propriedades da resina são de fundamental importância; mecanismo anódico (passivação da superfície metálica) ou, ainda, mecanismo catódico (utilização das propriedades eletroquímicas do pigmento). Nos dois últimos, a natureza do pigmento está diretamente ligada à eficiência dos sistema de pintura.

Ao longo dos anos, vários sistemas de pintura têm sido criados com o objetivo de evitar a ocorrência de corrosão em altas temperaturas. No entanto, a utilização das resinas comuns, como epóxi, alquídicas, vinílicas etc. se torna inviável, uma vez que tais resinas não apresentam resistência quando utilizadas em ambientes com temperaturas elevadas. Para que se possa fazer uso de proteção por pintura nestes meios, há necessidade de formulações com resina especiais, que suportem meios em altas temperaturas, como por exemplo resinas de silicato inorgânico (K, Na e Li), etil silicato e silicone. As resinas de silicato inorgânico e etil silicato são comercialmente pigmentadas com zinco metálico em alta percentagem, são as chamadas tintas ricas em zinco, ZRP (“Zinc Rich Paint”). Estas tintas têm como princípio de atuação a proteção catódica do substrato metálico, uma vez que as partículas de zinco metálico funcionam como anodos

de sacrifício, protegendo o metal de base – aço-carbono, na maiorias da vezes. Estas resinas apresentam baixa resistência à penetração de eletrólito e devem ser usadas somente em meios onde o zinco metálico seja estável, ou seja, em meios onde os valores de potencial de eletrodo e pH estejam dentro dos limites de estabilidade do zinco metálico no Diagrama de Pourbaix [6].

A resina de silicone, por sua vez, é pigmentada com alumínio metálico e seu princípio de atuação é através de proteção por barreira, onde as partículas de alumínio funcionam como pigmentos estáveis em temperaturas elevadas.

No presente trabalho foi realizado um estudo que visou a formulação de revestimentos utilizando resinas capazes de suportar temperaturas em torno de 500°C, utilizando como pigmento o pentóxido de nióbio, Nb₂O₅.

Com base em resultados de trabalhos anteriores [7] [8], procurou-se conciliar a resistência de determinados tipos de resinas a temperaturas elevadas, às propriedades do Nb₂O₅, em relação à sua resistência à temperatura e inércia química, principalmente, em ambientes em que estejam presentes compostos ácidos e, em particular, os compostos de enxofre, que provocam corrosões severas nos aços, normalmente utilizados.

Procurou-se, portanto, determinar a influência deste pigmento na proteção contra o processo corrosivo, com base nos conceitos termodinâmicos que definem este óxido como o óxido de nióbio com a maior faixa de estabilidade nos Diagramas de Pourbaix, tanto em temperatura ambiente quanto em altas temperaturas (vide item 2.3.7, do Capítulo 2).

O presente trabalho está dividido em capítulos onde, no Capítulo 2 são abordados os principais fundamentos teóricos relacionados ao assunto em questão; no Capítulo 3 são descritos a metodologia e os procedimentos utilizados para o desenvolvimento de toda a pesquisa experimental; no Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos neste estudo e, finalmente, no Capítulo 5 são feitas as discussões pertinentes a estes resultados. No capítulo 6, são mostradas as conclusões obtidas e as sugestões para próximos estudos são listadas no capítulo 7.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo abordará os seguintes pontos: a corrosão do aço-carbono em altas temperaturas, as tintas utilizadas no presente trabalho, bem como a caracterização e utilização do nióbio como material resistente à corrosão.

2.1. Corrosão em Altas Temperaturas

Embora o termo oxidação geralmente se refira a uma reação que produza elétrons em estado aquoso, este termo também pode ser empregado para designar uma reação entre o metal e o ar ou oxigênio. Levando-se em consideração que qualquer metal ou liga reage com o ar em temperaturas elevadas, a resistência à oxidação deve ser considerada na maioria dos processos metalúrgicos.

A oxidação pode ocorrer sob uma variedade de condições, e pode também variar em intensidade desde “leve”, como no caso de reações com o ar à temperatura ambiente, até “severa”, como no caso de escapamentos de gás, motores de foguetes, fornos e processos petroquímicos a altas temperaturas [2].

O principal agente deste tipo de fenômeno é o oxigênio, que apresenta elevada reatividade com quase todos os metais, reagindo exotermicamente com estes, e formando óxidos termodinamicamente estáveis. Secundariamente, e em muito menor extensão, seguem o dióxido de enxofre, o sulfeto de hidrogênio, o vapor d'água, os halogênios, o nitrogênio etc.

Os metais podem também ser corroídos em contato com líquidos anidros inorgânicos e orgânicos. O meio pode variar de gases monomoleculares à misturas complexas contendo vários gases. Na prática, os líquidos anidros mais comuns são:

- Petróleo e seus derivados (gasolina, querosene, óleos lubrificantes, óleo combustível etc.),
- Gases liqüefeitos de petróleo (GLP),
- Ácido sulfúrico concentrado (no seu transporte e armazenamento),
- Solventes orgânicos, como tricloroetileno, tetracloreto de carbono etc,

- Óleos e gorduras comestíveis,
- Certas tintas industriais.

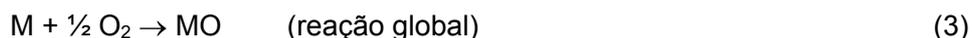
Sais e os metais fundidos também podem reagir com os metais. Nestes casos a extensão da corrosão dependerá da afinidade química do metal com o meio corrosivo e também da capacidade deste formar uma película protetora [9].

No estudo destes sistemas é de fundamental importância o conhecimento da natureza e propriedades dos filmes formados na superfície metálica. Veremos a seguir como se dá a formação da camada de produtos de corrosão sobre o metal, em particular sobre o aço ao carbono, em altas temperaturas, considerando a ação de diferentes gases e compostos gasosos.

2.1.1. Formação e crescimento das camadas de oxidação

A maioria dos metais é instável ao ar em temperaturas elevadas [10]. As camadas de óxidos formadas nestas condições podem ser bastante espessas, sobretudo se o aquecimento é prolongado; ao contrário daquelas formadas à temperatura ambiente, que são geralmente bastante finas e, por isso, invisíveis [11].

O processo de oxidação geralmente tem início em temperaturas acima de 300°C, em atmosferas que contenham gases oxidantes [12] e, segundo Fontana [13], a oxidação pelo oxigênio gasoso, da mesma forma que a corrosão aquosa, é um processo eletroquímico, e não simplesmente uma combinação do metal e oxigênio em escala molecular, $M + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MO$. A oxidação consiste, deste modo, de dois processos parciais separados espacialmente [14]:



Assim, a oxidação gasosa pode ser considerada análoga à corrosão em meio aquoso, ou seja, íons metálicos são formados na interface metal-óxido e o oxigênio é reduzido a íons oxigênio na interface óxido-gás. Devido a todos os óxidos metálicos

conduzirem tanto íons como elétrons, esta reação eletroquímica acontece sem a necessidade de um condutor eletrônico externo entre o anodo e o catodo locais. A **figura 2.1** mostra que a camada de óxido serve simultaneamente de (1) condutor iônico (eletrólito), (2) condutor eletrônico, (3) eletrodo em que o oxigênio é reduzido e (4) barreira de difusão através da qual passam elétrons e por onde íons podem migrar através dos defeitos de rede. Então, o mecanismo total de oxidação pode envolver vários processos parciais, entre os quais o mais lento é sempre o determinante da velocidade de formação do óxido.

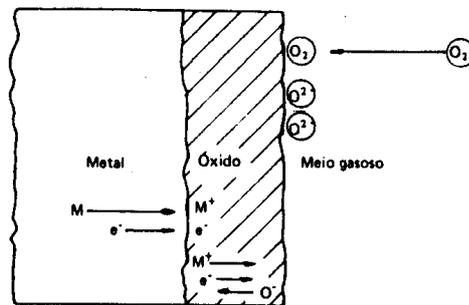


Figura 2.1 - Ilustração esquemática dos vários processos parciais possíveis durante a oxidação de um metal. [2]

Segundo Ramanathan [2], os vários processos parciais podem ser:

1. Reações na interface de fases
 - Adsorção química de moléculas não-metálicas, seguida por ruptura das moléculas na interface gás-óxido.
 - Transferência do metal da fase metálica na forma de íons e elétrons para a interface metal-óxido.
 - Nucleação do óxido.
 - Crescimento do óxido cristalino.
2. Difusão ou transporte de cátions, ânions e elétrons através da camada espessa de óxido.
3. Transporte das espécies reagentes através de películas finas em que existe um campo elétrico.

Visto que as condutividades eletrônicas dos óxidos são usualmente muitas ordens de grandeza maiores do que suas condutividades iônicas, a difusão dos cátions ou íons oxigênio geralmente controla a taxa de reação. Sabe-se ainda que, quase sem exceção, cátions e íons oxigênio não difundem com a mesma facilidade em um dado óxido devido aos defeitos de rede predominarem para uma das espécies. Com efeito, dois casos de importância técnica podem ser distinguidos, a difusão do metal (cátion) pode ser mais rápida do que a difusão do oxigênio (ânion). Neste caso o crescimento do filme ocorre próximo à superfície óxido-gás. Exemplos deste tipo de crescimento são os óxidos Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e em alguns casos o Al_2O_3 . O outro caso é dado pelo aumento da difusibilidade do oxigênio, como é o caso do ZrO_2 [10].

A composição do gás tem influência direta na taxa de oxidação através da $p\text{O}_2$, pressão parcial de oxigênio. A influência da $p\text{O}_2$ na cinética da oxidação é específica para cada liga ou metal. A Figura 2.2 mostra que algumas ligas apresentam aumento da corrosão com o aumento da $p\text{O}_2$, enquanto outras, têm sua taxa de corrosão diminuída com este aumento [12].

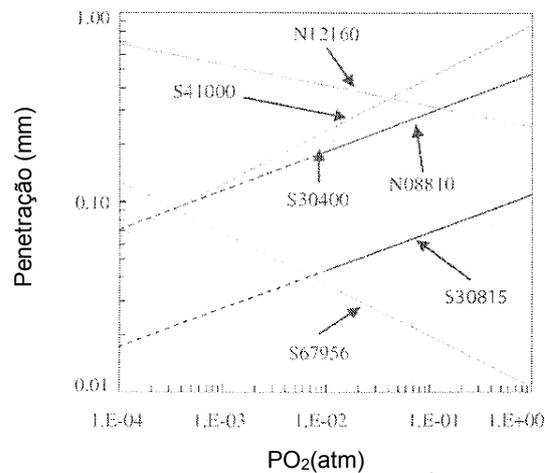


Figura 2.2 – Efeito da $p\text{O}_2$ na oxidação de diferentes ligas [12].

Ligas que formam óxidos superficiais ricos em Cr e Al, os quais são estabilizados com o aumento dos teores de O_2 , apresentam taxas de oxidação menores com o aumento da concentração deste gás. As ligas que apresentam aumento da oxidação com o

aumento da concentração de O₂, normalmente são aquelas em que as camadas de óxidos apresentam crescimento com o aumento dos níveis de O₂.

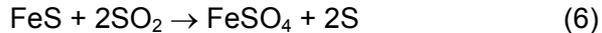
2.1.2. Corrosão do ferro por outros gases

2.1.2.1. Enxofre e gases contendo enxofre

Quando o meio corrosivo contém enxofre ou gases que contenham esse elemento, como o gás sulfídrico, H₂S, e o dióxido de enxofre, SO₂, pode ocorrer em temperaturas acima de 200 °C, as possíveis reações para o caso do ferro e aço-carbono:



Podendo-se admitir, ainda, a reação:



Segundo Uüsitalo *et al.* [14], a película é constituída, então, parcial ou totalmente, pelo sulfeto metálico, que não possui propriedades protetoras.

Em atmosferas redutoras, o enxofre dos combustíveis é desprendido como H₂S, que é muito corrosivo quando comparado ao SO₂ desprendido em atmosferas oxidantes. Assim, a corrosão geralmente é mais severa em atmosferas de combustão redutoras que contenham enxofre, do que naquelas oxidantes. Tem-se, ainda, que a corrosão se dá mais rapidamente nessas atmosferas redutoras devido à difusão catiônica nos sulfetos ser muito mais rápida do que a difusão nos óxidos correspondentes. Assim, os sulfetos oriundos do processo corrosivo crescem e se desprendem mais rápida e facilmente do que os óxidos.

A taxa de sulfetação depende da temperatura e da concentração de H₂S. No entanto, aumentos de temperatura e das concentrações de H₂S irão aumentar a taxa de

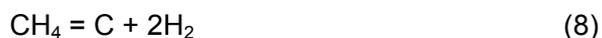
sulfetação, de maneiras diferentes. Por exemplo, um aumento de 50°C irá duplicar a taxa de sulfetação, enquanto que para se ter este mesmo resultado, a concentração de H₂S tem de ser aumentada em 10 vezes. Conseqüentemente, mudanças na concentração de H₂S serão menos significativas do que variações na temperatura, quando se tratar de taxa de sulfetação[12].

Um fator agravante no ambiente em questão é a presença de cloreto em atmosferas de combustão redutoras, que tem sido noticiada como sendo a causa do aumento das taxas de corrosão. Problemas de corrosão em caldeiras são comuns devido ao aumento do uso de combustíveis que contém cloreto. Os aços de baixa liga não resistem a ambientes redutores que operam a altas temperaturas, mesmo sem a presença de íons cloreto [14], sendo necessário, então, o uso de materiais com resistência à corrosão adequada, ou seja, aqueles que possuem alto teor de elementos de liga, o que os torna muito caros.

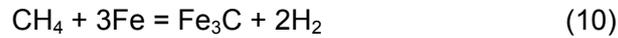
Quando o aço carbono ou aços de baixa liga são expostos a atmosferas contendo gases como CO – CO₂ – H₂ – H₂O – H₂S, o processo corrosivo pode ser tanto por meio de oxidação quanto por meio de sulfetação. Haverá, então, a formação de óxidos e sulfetos como produtos de corrosão. Elementos como Cr, Al e Si poderão estar presentes nos óxidos, enquanto Fe, Ni e Co poderão estar presentes nos sulfetos. Metais puros como o ferro e o Ni, como também aços de baixa liga formam tanto sulfetos quanto óxidos.

2.1.2.2. Carbono e gases contendo carbono

A carbonetação ocorre quando ligas ferrosas são aquecidas em atmosferas que contém hidrocarbonetos ou monóxido de carbono (agentes carbonetantes). Ocorre assimilação do carbono na superfície sob a forma de Fe₃C, cementita, ocasionando endurecimento superficial do material, processo conhecido como cementação. Os agentes carbonetantes mais freqüentes são o CO e o CH₄, que participam das seguintes reações na superfície metálica:



Quando há o aumento da temperatura, a reação (7) é deslocada para a esquerda, a reação (8) para a direita e o carbono se dissolve no ferro formando a cementita:

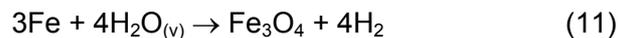


Os aços de baixa liga sofrem descarbonetação em temperaturas elevadas e em presença de agentes descarbonetantes como H_2 , CO_2 etc.

Hong *et al.* [15] estudaram a corrosão de oleodutos de aço-carbono, em altas temperaturas. Segundo esses autores, a presença de CO_2 na indústria de óleo e gás é um dos principais fatores responsáveis pelo aumento das taxas de corrosão nestes sistemas.

2.1.2.3.Vapor d'água

O vapor de água em temperaturas elevadas ataca o ferro formando óxidos e liberando hidrogênio que, por sua vez, pode atacar os materiais metálicos. Tem-se a seguinte reação:



Pode, ocorrer a reação entre vapor d'água e monóxido de carbono e hidrocarbonetos com a formação de hidrogênio. Outra possibilidade é a reação entre o vapor d'água com espécies como CO_2 , SO_2 , NO_x ou Cl_2 , principalmente em operações de combustão, gerando uma complexa morfologia de ataque [16].

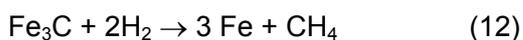
Wang e Pan [16] estudaram o comportamento de diferentes tipos de aço em atmosferas de queima de combustível, com e sem a presença de vapor d'água. Os autores constataram que a presença de vapor d'água contribuiu para o aumento da concentração de SO_2 no gás produzido na queima, resultando em uma maior sulfetação e, conseqüente, aumento da velocidade de deterioração do material.

Um caso comum de corrosão em alta temperatura se dá pelo uso da água em condições supercríticas. A água nessas condições possui diversas aplicações, porém a

mais importante é como transportadora de calor e meio de transmissão de calor em ciclos de geração de energia. Kritzer [17], estudou os principais fatores que levam à corrosão os sistemas aquosos em temperaturas supercríticas. Segundo o autor, existem os fatores que dependem da solução e os fatores que dependem do material. Os fatores dependentes da solução são a densidade, a temperatura, o valor do pH, o potencial eletroquímico da solução e a agressividade dos ânions presentes. Os parâmetros dependentes do material incluem a composição da liga, as condições da superfície, a pureza do material e o tratamento térmico utilizado. Com efeito, tem-se que a solubilidade e a dissociação, tanto das espécies que atacam quanto dos produtos de corrosão, são os fatores mais relevantes no processo corrosivo em presença de água a alta temperatura.

2.1.2.4.Hidrogênio

O ataque por hidrogênio em temperaturas elevadas pode acontecer, principalmente, em equipamentos de refinarias de petróleo, fábricas de produtos petroquímicos e de amônia, que processam hidrogênio ou fluidos contendo hidrogênio. Este ataque raramente resulta na formação de películas sobre a superfície, e mesmo se houver formação de hidretos, estes são, em geral, instáveis. É de conhecimento geral que o hidrogênio é um forte agente redutor em temperaturas elevadas logo, pode-se ter a redução de certos constituintes das ligas. Um exemplo é a descarbonetação, como visto anteriormente no item **2.1.2.2.**, com a formação de hidrocarbonetos voláteis, em que o hidrogênio reage com a cementita, formando metano, CH₄.



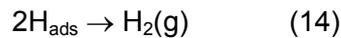
Este ataque ocorre preferencialmente nos contornos de grãos. O gás metano formado não se difunde e pode exercer pressões elevadas em determinadas regiões, ocasionando fraturas e comprometendo a segurança e continuidade operacional. O hidrogênio pode ainda, penetrar no metal como hidrogênio atômico e causar danos como empolamento e perda da ductilidade – fenômeno conhecido como fragilização pelo hidrogênio.

Segundo Piron [18], no processo de corrosão do ferro a oxidação do metal libera elétrons que reduzem íons H⁺ por meio de uma reação que acontece em duas etapas. Na

primeira, há transferência de carga, produzindo hidrogênio atômico adsorvido, H_{ads} , que pode difundir através do metal:



O hidrogênio adsorvido reage, então, em uma segunda etapa, com outro átomo de H_{ads} ou ainda, com um íon H^+ e um elétron, formando hidrogênio molecular, H_2 .



Quando a segunda etapa é mais lenta que a primeira, haverá acúmulo de H_{ads} na superfície metálica, favorecendo, com isso, a penetração e difusão do hidrogênio no metal. Hidrogênios atômicos podem se combinar no interior do metal e formar hidrogênio molecular, como mostrado na reação acima. Este gás, não pode se difundir através da estrutura metálica. Ocorre acúmulo de H_2 , o que gera, conseqüentemente, pressões elevadas no interior do metal, levando ao aparecimento de trincas e fraturas. Quando o gás se acumula próximo à superfície metálica, a sua expansão pode causar empoamento.

Com isso, justifica-se a necessidade da pesquisa de revestimentos resistentes a esses meios, uma vez que sem a presença de revestimentos protetores, as situações de trabalho em altas temperaturas necessitariam de condições onde a fase metal fosse estável, ou seja, condições como alto vácuo ou misturas especiais de gases com baixas atividades de oxigênio, enxofre e carbono [10].

2.1.3. Corrosão em refinarias de petróleo

Um caso particular da corrosão em altas temperaturas do aço ocorre nas refinarias de petróleo, onde a temperatura de operação, juntamente com a velocidade de escoamento e composição do óleo, controlam as taxas de corrosão. Dados, tanto da literatura quanto da prática industrial, mostraram taxas de corrosão da ordem de 3mm/ano a 7mm/ano em refinarias de petróleo [19].

A corrosão provocada pelo processamento do petróleo começou a receber a devida atenção no final dos anos 40 e início dos anos 50, devido à necessidade de refino de petróleos com teor mais elevado de “componentes ácidos”, o que resultou no aumento das perdas por corrosão [20].

Os dois principais agentes responsáveis pela corrosão em altas temperaturas em refinarias de petróleo são os ácidos naftênicos e os compostos de enxofre. O primeiro caso deste tipo de corrosão foi observado em 1920 e, por 35 anos, permaneceu sem qualquer estudo. Um dos primeiros trabalhos foi reportado por Derungs [21], apresentando problemas ocorridos em refinarias provocados pelo ataque dos ácidos naftênicos e dos compostos de enxofre. Outros trabalhos importantes, nesta área foram os de Gutzeit [22], Piehl [23] e Babaian et al.[24]. Os casos de corrosão por ácidos naftênicos mostram um aumento, assim como o número de artigos publicados, principalmente na última década [25]. Este aumento pode ser atribuído às alterações na economia mundial ocorridas na área energética. Desde a crise do petróleo em 1973, a busca de fontes alternativas, o esgotamento dos campos antigos, o aparecimento de novos campos, a necessidade de usar tipos de petróleos ou misturas de crus diferentes daqueles considerados na execução do projeto das unidades (de acidez mais elevada, por exemplo), mas a um preço “economicamente” viável [26], tornaram-se mais frequentes nas unidades de destilação do petróleo, na maioria dos países.

- Ácidos Naftênicos

Os ácidos naftênicos são compostos orgânicos presentes no petróleo e em outros materiais sedimentares, em composição e quantidades variáveis. Estes ácidos foram descobertos por Eicher, a partir da nafta oriunda do Cáucaso, advindo, daí, o nome naftênico [27]. A estrutura típica de um ácido naftênico é mostrada na figura 2.3 [26].

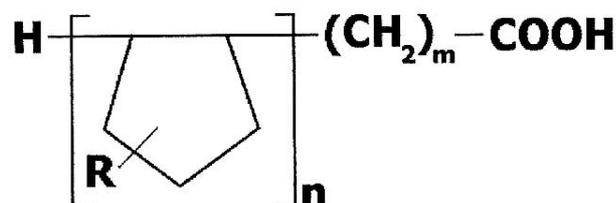


Figura 2.3. - Estrutura típica de um ácido naftênico [26].

Os ácidos naftênicos estão presentes na maioria dos óleos crus em quantidades variadas e formam uma classe de contaminantes que induzem o processo de corrosão. Existem locais que possuem característica histórica por produzirem óleos crus contendo elevada concentração de ácidos naftênicos, entre eles: Califórnia, Venezuela, Índia, China, e Rússia. Mais recentemente juntaram-se a esse grupo “Mar do Norte”, Oeste da África, México e Brasil (“offshore”). De maneira simplificada, o teor de ácidos naftênicos nos óleos é representado em termos de índice de acidez total (IAT), que é dado em miligramas de KOH que são necessários para neutralizar um grama da amostra de óleo. Considera-se de baixa acidez, óleos com teores de até 0,5 mgKOH/g. A partir deste valor, os óleos são considerados ácidos. Apesar deste índice ter sido adotado pelas refinarias, nem sempre ele se mostra confiável. Segundo Yépez [28], a corrosão naftênica não deve ser associada diretamente ao IAT. Teball et al.[25] estudaram, em laboratório, o comportamento de várias amostras com o mesmo IAT, mas que apresentaram resultados diferentes. O autor justifica estes resultados pela influência dos diferentes pesos moleculares e estruturas dos ácidos nas amostras.

Outro aspecto importante está relacionado com a temperatura em que a corrosão naftênica irá ocorrer. Este tipo de corrosão normalmente acontece numa faixa de temperatura de 220 - 400 °C, com um máximo entorno dos 280 °C. Acima desta temperatura, os ácidos naftênicos começam a passar para o estado gasoso e a corrosividade do óleo cru tende a diminuir. Acima de 350 °C, a corrosividade do meio é novamente agravada, porém, desta vez, devido, muito mais, à ação dos compostos de enxofre, do que dos ácidos naftênicos [29].

- Compostos de enxofre

Como mencionado anteriormente, outro agente importante a ser considerado no processo corrosivo em refinarias é o que engloba os compostos de enxofre. A corrosão pelo enxofre é normalmente caracterizada através da perda de massa de forma generalizada ou através do desgaste da superfície exposta, com a formação de sulfeto. Por comparação, a corrosão por ácidos naftênicos é caracterizada como tendo ataque mais localizado, particularmente em áreas de alta velocidade de escoamento e, em alguns casos, onde há a condensação de ácidos concentrados como em unidades de destilação de óleos crus. O ataque é caracterizado por desprender produtos de corrosão da superfície expondo, assim, o metal [30].

- Ácidos naftênicos e compostos de enxofre

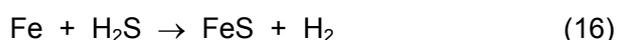
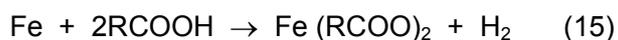
Outro aspecto relevante é o comportamento dos materiais metálicos em condições de alta temperatura na presença tanto de ácidos naftênicos quanto de compostos de enxofre.

Kane *et al.* [30] estudaram a corrosão por ácidos naftênicos com e sem a presença de H_2S em aços inox 5Cr, 9Cr, e 12Cr. Através de ensaios realizados em amostras que continham previamente filme de sulfeto formado, os autores puderam concluir que o ácido naftênico tem a capacidade de dissolver quimicamente filmes de sulfeto na superfície do metal, o que leva a um aumento do ataque corrosivo. Estes autores mostraram, ainda, que pequenas adições de H_2S produziram uma severa corrosão naftênica com ataque por impigimento, enquanto que altos níveis de H_2S promoveram uma inibição da corrosão naftênica nas amostras de aço 9Cr. Por meio de exame visual, puderam afirmar que o mecanismo de corrosão por ácidos naftênicos está relacionado à perda do filme protetor de sulfeto, pela superfície metálica.

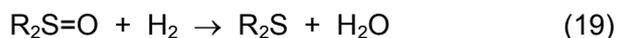
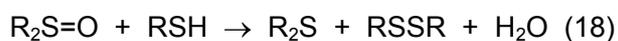
Yépez [28] estudou a influência de diferentes compostos de enxofre na corrosão por ácidos naftênicos e relata que esta influência tem início após a redução de um composto de enxofre por meio de uma reação catódica do processo global de corrosão naftênica. Quando o produto da redução é H_2S , haverá a formação uma camada potencialmente

protetora de FeS e quando este produto for H₂O, oriunda da redução de sulfóxidos, a corrosão naftênica será aumentada.

O mecanismo da corrosão naftênica aceito (aquele que forma produto de corrosão solúvel no óleo: naftenato de ferro) envolve a presença do sulfeto de hidrogênio, que por sua vez irá formar um produto de corrosão insolúvel, o sulfeto de ferro, segundo as reações [31,32]:



A reação (15) produz o composto solúvel de ferro, a reação (16) inibe a produção deste composto e a reação (17) irá retirá-lo da solução. Assim sendo, de acordo com tais características os compostos de enxofre poderão: (1) inibir; (2) ajudar ou (3) não afetar a corrosão naftênica. Ou seja, no primeiro caso a quantidade de ferro dissolvido irá diminuir, enquanto que no segundo caso essa quantidade irá aumentar e por fim, permanecerá constante. Assim, a quantidade de enxofre no óleo cru, o enxofre total, é pouco significativa quanto a sua reatividade. Pode-se, por exemplo, citar o caso do H₂S e mercaptanas (R-SH), que são compostos muito reativos em relação ao ferro e produzem uma camada protetora de FeS. Em contrapartida, os compostos orgânicos de enxofre, como os da família do tiofenato, possuem baixa reatividade com o ferro e, ainda, compostos à base de enxofre que contém oxigênio, como os sulfóxidos terão como produto de redução a água [31,32], cuja presença pode influenciar a corrosão naftênica de acordo com as seguintes reações:



A ocorrência das reações acima e o conseqüente aumento da corrosão naftênica, devido à formação de água *in situ* podem explicar casos excepcionais de corrosão naftênica que contradizem a teoria. Por exemplo, foram detectados ataques severos por corrosão naftênica em aço-carbono que processava óleo cru do oeste da África, embora este óleo tivesse baixo IAT (menor que 0,5 mg KOH) e baixo teor de enxofre (menor que

0,5%) [33]. Assim, a presença ou ausência de compostos de enxofre protetores poderia explicar também porque o IAT não é uma boa medida de corrosividade do óleo cru [34].

2.2.Tintas para altas temperaturas

2.2.1.Aspectos Gerais das tintas

Segundo Nunes e Lobo [35], a aplicação das tintas através da pintura constitui-se o método de proteção anticorrosiva de maior utilização na vida moderna. Pela sua simplicidade, proteger por pintura tem sido exaustivamente utilizado pelo homem nas suas construções e em objetos confeccionados em aço. Além da proteção anticorrosiva, a pintura industrial apresenta outras finalidades como:

- Estética: tornar a apresentação agradável;
- Impermeabilização;
- Auxiliar na segurança industrial, através da utilização de avisos em diferentes cores;
- Diminuir a rugosidade de superfícies;
- Facilitar a identificação de fluidos em tubulações ou reservatórios;
- Impedir a aderência de vida marinha ao casco das embarcações e bóias;
- Permite maior ou menor absorção de calor;
- Promover identificação promocional, pela pintura de logotipos em equipamentos, por exemplo.

Apesar da pintura ser bastante antiga, o grande avanço tecnológico neste setor só ocorreu no século XX quando do desenvolvimento dos polímeros (resinas) utilizados na fabricação das tintas. Resinas como alquídicas, vinílicas, acrílicas, epoxídicas, poliuretanas e silicones, foram desenvolvidas entre as décadas de 20 e 40, tendo esse avanço ocorrido também para outros constituintes como os pigmentos. Ao final do século, houve, ainda, a substituição de pigmentos tóxicos (a base de chumbo e de cromo) por pigmentos anticorrosivos atóxicos, como os fosfatos de zinco e os metaboratos de bário [36].

Segundo Fazano [37], as tintas são revestimentos de origem não metálica e, são definidas genericamente como uma dispersão pigmentária em um meio aglomerante que, ao serem aplicadas sobre uma superfície ou substrato, após a secagem formam uma camada termoplástica ou termofixa dependendo do tipo de resina empregada. A camada termoplástica é aquela cuja formação se dá espontaneamente, sem a ocorrência de reações químicas entre os seus elementos constituintes, enquanto no tipo termofixo é necessária uma modificação de um destes elementos (como o veículo), geralmente feita pela ação de catalisadores.

Giansardoni *et al* [38], definiram uma tinta como sendo a mistura de uma parte sólida (pigmento e resina) e uma parte volátil (solvente). A escolha dos componentes das partes sólidas e voláteis é feita de acordo com as características desejadas para o filme seco, sendo necessário o conhecimento do tipo de superfície e o meio a que esta superfície estará exposta.

Além das características já citadas, é necessário que o filme possua duas propriedades intrínsecas: a coesão dos elementos que compõem a tinta e a adesão ao substrato metálico, já que a formação do filme depende desses fatores. Quando a coesão for máxima, a adesão do filme é nula e vice-versa. Com efeito, na formulação de uma tinta procura-se criar um perfeito equilíbrio entre esses fatores, adequando-os para cada fim específico [39].

No momento em que se decide proteger uma estrutura ou equipamento por pintura, o que na verdade se está fazendo é realizar a aplicação de um esquema de pintura sobre a superfície a ser protegida. Esquema de pintura, por sua vez, é um procedimento dentro do qual se especificam todos os detalhes técnicos envolvidos em sua aplicação, como por exemplo [36]:

- o tipo de preparação e o grau de limpeza da superfície;
- as tintas de fundo (“primer”), intermediária e de acabamento a serem aplicadas;
- a espessura de cada uma das demãos de tintas;
- os intervalos entre as demãos e os métodos de aplicação das tintas;
- os critérios para a execução de retoques na pintura;
- os ensaios de controle de qualidade a serem executados na pintura e,

- as normas e os procedimentos a serem seguidos para cada atividade a ser realizada (ex.: normas de aderência, de medição de espessura etc.)

Existem basicamente três métodos pelos quais as tintas são usadas para proteger a superfície metálica do meio agressivo. O primeiro é o método onde a tinta age como barreira, evitando, assim, o contato com o ambiente. Este método previne o processo corrosivo mantendo o eletrólito (isto é, líquido condutor que poder conter ou não a presença de contaminantes) longe da superfície metálica. Apesar de ser um método de proteção simples, sua aplicação na prática é difícil devido aos poros ou imperfeições do filme de tinta formado, principalmente em aplicações de campo. O segundo método utiliza propriedades químicas para tornar o metal menos suscetível à corrosão. Isto acontece devido ao uso de pigmentos inibidores. Tintas com propriedades inibidoras reagem com o vapor absorvido pelo filme e os pigmentos regem com o metal para passivá-lo, diminuindo, assim, suas chances de corrosão. O terceiro método utiliza-se de pigmentos de sacrifício na formulação da tinta. Estas tintas agem como um sistema de proteção catódica, onde pigmentos metálicos sofrerão oxidação em lugar do substrato metálico. São utilizados, em geral, pigmentos como o zinco e o alumínio, quando o metal a ser protegido é o aço. Pode-se, então, a partir das melhores características de cada método, fazer uso de um sistema de pintura multicamadas [40].

Um sistema de pintura para a proteção anticorrosiva, aplicado sobre estruturas e/ou equipamentos metálicos, é composto, na maioria dos casos, por três tipos de tinta: tinta de fundo ou “primer”, tinta intermediária e tinta de acabamento, como mostra a **figura 2.4**:

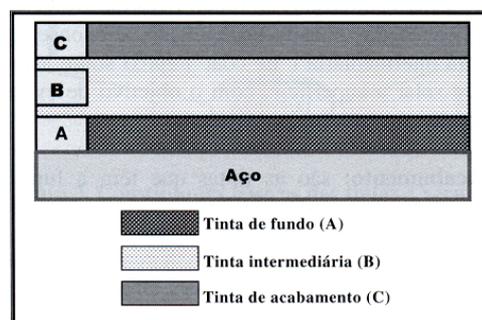


Figura 2.4 – Representação esquemática das tintas que, normalmente, compõem um sistema de pintura [36].

- **Tintas de fundo (“primers”)**

O “primer” é considerado o elemento crítico na maioria dos sistemas de revestimentos por pintura devido à sua responsabilidade em preservar o estado metálico do substrato e, ainda, por ancorar todo o sistema de pintura do metal [41].

Estas tintas possuem as seguintes características:

- possuem em sua composição os pigmentos anticorrosivos, uma vez que para estes exercerem o mecanismo de proteção precisam estar em contato direto com a superfície do metal.
- em geral são foscas ou semifoscas, pois possuem uma maior concentração volumétrica de pigmento (CVP), o que torna a película mais rugosa, contribuindo, assim, para uma melhor aderência da demão de tinta subsequente.

- **Tintas intermediárias**

São tintas utilizadas nos esquemas de pintura com a função de aumentar a espessura do revestimento com um menor número de demãos, objetivando, assim, melhorar as características de proteção por barreira. Estas tintas são formuladas com alto teor de sólidos para que possam proporcionar altas espessuras por demão.

- **Tinta de acabamento**

Estas tintas têm a função de conferir resistência química ao revestimento, uma vez que encontram-se em contato direto com o meio corrosivo. São elas que conferem a cor final aos revestimentos por pintura.

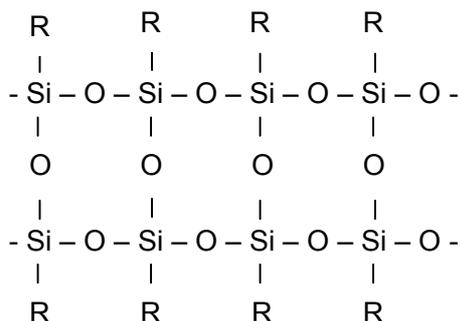
A proteção efetiva dos metais contra a corrosão irá depender, principalmente, de fatores como a qualidade do revestimento, características do metal, propriedades da interface revestimento / metal e da corrosividade do meio [42].

A grande maioria das tintas e sistemas de pinturas usuais destina-se à proteção anticorrosiva em temperatura ambiente. Uma vez que haja necessidade de proteger materiais metálicos que operam em altas temperaturas, são utilizados, então, outros tipos

de revestimentos, como os metálicos e os não-metálicos inorgânicos. A proteção através da pintura, nestes casos, fica muito limitada devido à baixa resistência das resinas comuns (epóxi, alquídica, vinílica etc.) à temperaturas elevadas. A seguir são apresentadas algumas resinas que resistem a temperaturas elevadas e serão utilizadas neste trabalho.

2.2.2.Silicones

Como discutido por Gentil [1] os silicones são polímeros semi-orgânicos, que podem ser obtidos sob as formas de fluidos, elastômeros e resinas. Os silicones têm uma estrutura inorgânica, alternando átomos de oxigênio e silício, muito semelhante à sílica, e que é responsável pelo seu comportamento inerte e pela resistência ao longo de uma larga faixa de temperaturas. Completando a estrutura das polioxissiloxanas (silicones), têm-se vários tipos de radicais orgânicos:



Nos casos de fluidos e elastômeros, esses radicais (R) são na maioria grupos metila; no caso de resinas, uma combinação de radicais metila e fenila. As resinas de silicone com radicais fenil apresentam resistência térmica superior àquelas com radicais metil [20]. No entanto, as resinas com radical metil são superiores àquelas com fenil no que se refere a propriedades como dureza, flexibilidade, repelência à água, resistência química, taxa de cura e choque térmico.

As resinas silicone são fornecidas em soluções de hidrocarbonetos aromáticos, em concentrações que variam de 50 a 80%. O peso molecular médio varia de 1.000 a 5.000 uma., e o tempo de estocagem das soluções pode chegar a dois anos. As principais

propriedades dos revestimentos à base de silicões são resistência ao aquecimento e resistência prolongada.

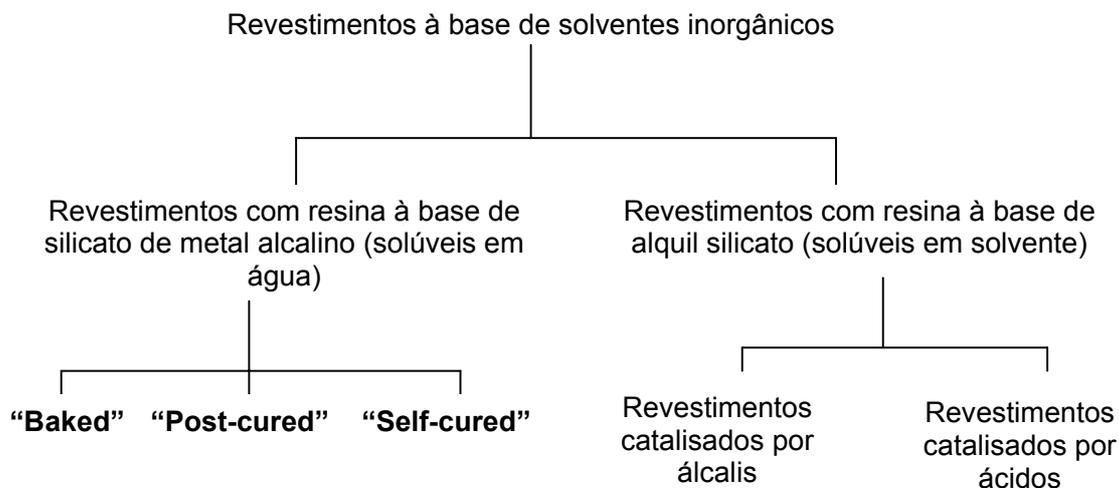
Os silicões resistem bem a todos os tipos de soluções aquosas, porém são inferiores às resinas orgânicas em várias propriedades, tais como resistência aos solventes, adesão, resistência mecânica e facilidade de polimerização. Dependendo da qualidade da resina, essas tintas são capazes de suportar temperaturas de até 550°C. Em geral, são monocomponente e pigmentadas com alumínio, uma vez que este pigmento possui estabilidade térmica na faixa de temperatura acima mencionada. Podem ser aplicadas diretamente sobre a superfície do aço, com grau de limpeza mínimo Sa21/2 (metal quase branco, norma SIS 055900-1967 [43]). A espessura por demão é da ordem de 25 µm. Acima deste valor corre-se o risco da película fissurar ou trincar, em caso de choques térmicos.

Na cura dos silicões, a fim de se formar um polímero termoestável, são necessárias temperaturas da ordem de 300°C. O aquecimento deve ser feito à base de 50°C/ hora até 250°C e depois permanecer três horas nesta condição ou elevar lentamente a temperatura, aproximadamente, 50°C/ hora até alcançar a temperatura de operação.

As resinas de silicone são ainda compatíveis com outros tipos de resina, o que permite a obtenção de tintas com diferentes propriedades físico-químicas, assim como as tintas acrílica-silicone e alquídica-silicone.

2.2.3. Resinas de Silicatos usadas como revestimentos

Segundo Parashar *et al.* [42] as tintas inorgânicas à base de resinas de silicato podem ser classificadas de acordo com o esquema que segue:



2.2.3.1. Resinas de Silicato de Etila

Estas resinas são caracterizadas pela tolerância à alta umidade e baixa temperatura de aplicação, porém levam mais tempo para alcançarem resistência ao manuseio e não alcançam a dureza das resinas à base de água. Quando pigmentadas com zinco, o teor deste pigmento varia entre 75 e 95% [40]. Pelo fato destas resinas serem à base de solvente, não são ambientalmente recomendadas [44].

Aquilsilicatos tais como etilsilicato, metilsilicato etc., podem ser usados como resinas na formulação de tintas solúveis em solvente, sendo a solução mais freqüentemente empregada a de etilsilicato. O alquilsilicato por si só não possui propriedade ligante, entretanto, quando este é hidrolisado com quantidade específica de água, em presença de catalisador ácido ou alcalino, esta propriedade é, então, adquirida. Dependendo do tipo de catalisador as tintas à base de alquilsilicatos podem ser sub-classificadas como [42]:

- Revestimentos catalisados por álcalis

Estas tintas utilizam catalisadores como amônia, hidróxido de amônio, hidróxido de sódio e algumas aminas hidrolisantes do etilsilicato. Um dos maiores inconvenientes deste processo, no entanto, está no fato de que, em condições alcalinas, mesmo que em pequena quantidade, a água presente transforma o silicato em gel. Assim sendo, para evitar tal problema, é necessário retirar toda a água do estágio de preparação. Uma vez que a água tenha sido retirada, o

componente líquido restante se mantém estável por um período de tempo indefinido.

- Revestimentos catalisados por ácidos

Neste processo é obtida uma rápida cura do filme sob diversas condições, no entanto, o período no qual o silicato parcialmente hidrolisado permanece estável é limitado, fazendo com que o produto tenha uma “shelf life” (estabilidade da tinta) finita. São usados como catalisadores o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico, o ácido fórmico etc.

2.2.3.1.1. Hidrólise do Etilsilicato

Como visto anteriormente, ácidos ou álcalis são utilizados para catalisar a reação de hidrólise. A hidrólise sob condições alcalinas resulta em uma gelatinização rápida e é, geralmente, preferida quando o etilsilicato é utilizado na produção de refratários. Já o etilsilicato proveniente de catálise ácida é empregado na produção de resinas para tintas. Uma vez que soluções de etilsilicatos catalisados por ácidos possuem uma estabilidade limitada, o resultado é o desenvolvimento de métodos para a preparação de soluções de etilsilicato hidrolisado, com longa “shelf life”. Estas soluções, mais estáveis, já estão disponíveis comercialmente e se referem a soluções de etilsilicatos pré-hidrolisadas, de interesse particular no ramo da pintura. Este tipo de etilsilicato hidrolisado pode ser obtido através da escolha cuidadosa de proporções de etilsilicato, solvente, ácido e água. Existem, entretanto, alguns fatores que podem afetar a hidrólise do etilsilicato e a formulação das resinas à base desta substância. Tais fatores serão apresentados a seguir.

- Efeito da quantidade de água

A quantidade de água e a quantidade de catalisador ácido utilizados para promover a hidrólise parcial são os fatores mais importantes na formulação dos sistemas de resinas de etilsilicato catalisadas por ácidos. Água em quantidade excessiva na formulação pode levar à gelatinização da resina e à perda das propriedades de aplicação, podendo ocorrer, ainda, a gelatinização também no equipamento de aplicação. Quantidades menores que a

ótima, por sua vez, podem fazer com que o filme não alcance a cura, comprometendo sua dureza e sua integridade.

- Efeito da quantidade de ácido

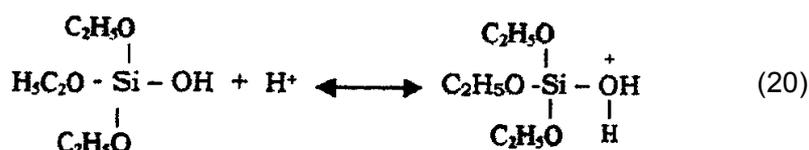
Quantidades de ácidos menores que a ideal podem resultar na precipitação da sílica, fazendo com que apenas pequenas quantidades desta estejam disponíveis para a formação da resina. Quantidades excessivas de ácidos, por sua vez, resultam em uma condensação acelerada entre os grupos silanol ($\equiv\text{SiOH}$) ou entre o grupo silanol e o grupo alquoxi ($\equiv\text{SiOR}$), resultando em uma “shelf life” reduzida do sistema.

2.2.3.1.2.A química das resinas de etilsilicato

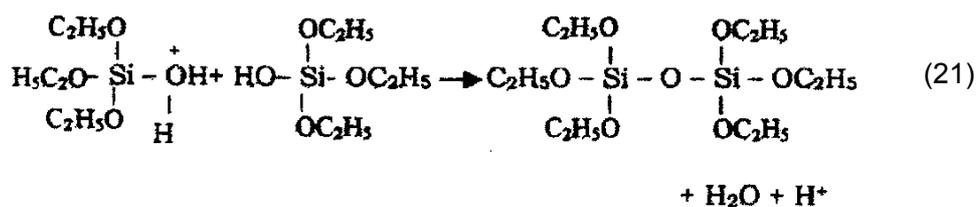
A resina de etilsilicato contém grupos silanol e alquoxi. Os grupos silanol são responsáveis pelas reações químicas que acontecem nestes revestimentos. A seguir são apresentadas algumas destas reações.

- Reações catalisadas por ácidos

Primeiramente, o oxigênio do grupo silanol é protonado e uma espécie intermediária é formada:

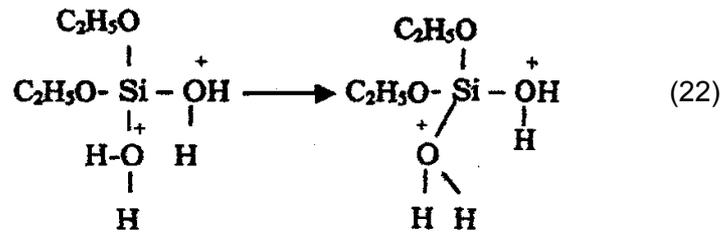


Estas espécies intermediárias reagem, então, com o silanol, resultando na formação do composto:

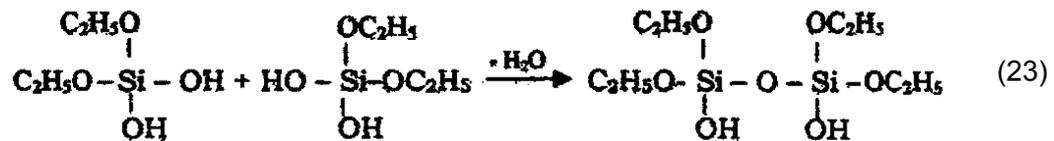


- Efeito do pH na estabilidade:

Quando o pH do sistema é baixo, o alquilsilicato hidrolisado apresenta um período de estocagem longo devido à repulsão entre os grupos OH⁺:



Quando o pH do sistema é alto, a taxa de formação de água também é alta devido à rápida desidratação do sistema, o que faz com que o mesmo tenha um tempo de estocagem curto.



reativos. Assim, o cromato de chumbo, o cromato de estrôncio, mica, talco, e pó de zinco são exemplos de alguns pigmentos que podem ser usados nesta formulação. Através da utilização do pó de zinco, consegue-se boa proteção em situações de alta temperatura e boa proteção contra formação de ferrugem [42]. No entanto, filmes adequados apenas serão formados quando a tinta for pigmentada acima do CPVC (Concentração Crítica de Pigmento em Volume) [45]. Desta maneira o polímero não irá preencher todos os espaços entre as partículas de pigmento, formando um filme poroso. Quando a formulação é feita com quantidades menores de pigmento, este espaço será preenchido com polímero, o que aumenta consideravelmente a propensão do filme craquelar durante a cura. A seguir são apresentados alguns exemplos de formulações típicas de tintas ricas em zinco com resina de etilsilicato [42].

Formulação 1

No	Componente	Quantidade (%)
1	Etilsilicato (parcialmente hidrolisado)	20.0
2	Agente sedimentante (Bentone 38)	1.4
3	Talco	4.0
4	Tolueno	5.3
5	Isopropanol	5.3
6	Cellosolve	4.0
7	Pó de zinco	60.0
Total		100.0

Formulação 2

No	Componente	Quantidade (%)
1	Etilsilicato líquido 40%	26.0
2	Etilsilicato líquido 30%	4.8
3	Pó de zinco	39.1
4	Flocos de zinco	6.5
5	Fosfato de ferro	19.5
6	Sílica cristalina	3.2
7	Sílica amorfa	0.4
8	Agente de cura	0.5
Total		100.0

Formulação 3

No	Componente	Quantidade (%)
1	Resina	19.6
2	Pó de zinco (partículas esféricas)	32.9
3	Dióxido de titânio (rutila)	13.3
4	Ilmenita	17.9
5	Alumínio	17.3
Total		100.0

2.2.3.1.4.Reação de hidrólise dos alquilsilicatos

A hidrólise dos alquilsilicatos é influenciada por vários fatores, tais como:

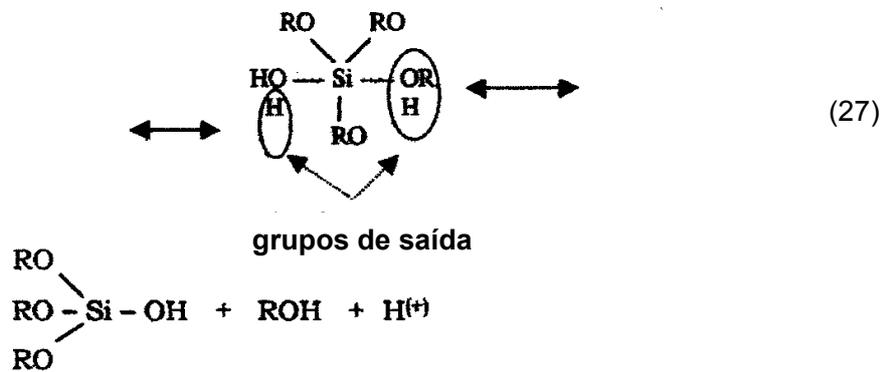
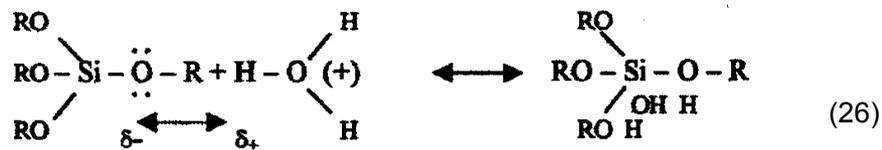
1. Natureza do grupo alquil;
2. Natureza do solvente usado;
3. Concentração de cada espécie na solução ou mistura reacional;
4. Razão molar água/alquóxido;
5. Temperatura de reação.

Além dos fatores citados anteriormente, o pH da solução é também fator importante que governa a taxa da reação de hidrólise e a condensação do produto hidrolisado. Em condição ácida, a reação de hidrólise se dá através de substituição eletrofílica (SE) e, em condição básica, a hidrólise se dá por meio de reação nucleofílica (SN). Quando o pH da solução é de aproximadamente 2,5, os grupos alquoxi se mantêm inalterados, pois as partículas de silicatos não se encontram carregadas neste pH. Acima ou abaixo deste valor, os grupos podem ser atacados pela água. Assim, a taxa da reação de hidrólise irá aumentar com o pH da solução, ou seja, em pH acima de 2,5, as partículas de silicato estarão carregadas negativamente, possibilitando o mecanismo de reação SN_2 e, em pH menor que 2,5, as partículas de silicato estarão com carga positiva, o que possibilitará, por sua vez, o mecanismo de reação SE_2 [42].

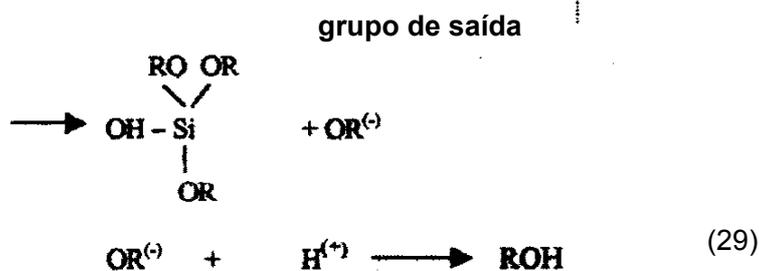
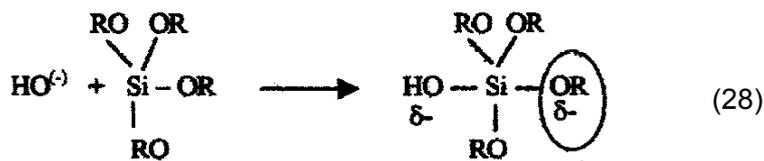
2.2.3.1.5. Mecanismo de reação de hidrólise

Os alquil silicatos não são solúveis em água por natureza, fazendo com que seja necessário o uso de um solvente mútuo para que a hidrólise aconteça. A reação de hidrólise ocorre, então, em solução e são usados, geralmente, o álcool etílico e o álcool isopropílico como solventes mútuos.

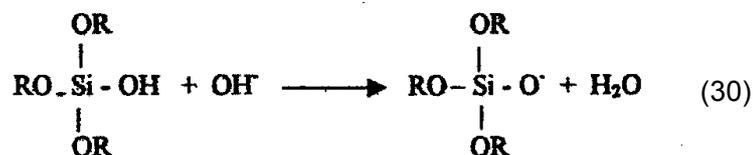
Como visto anteriormente, quando o pH da solução aquosa está abaixo de 2,5, as partículas de silicatos estão carregadas negativamente e uma concentração relativamente alta de prótons catalisa a reação de hidrólise. O mecanismo corresponde, então, a uma substituição eletrofílica onde o íon hidrônio (H_3O^+) ataca o oxigênio e um dos grupos alquil. A taxa de hidrólise diminui conforme o tamanho do grupo alquil aumenta. O mecanismo de reação é dado a seguir:



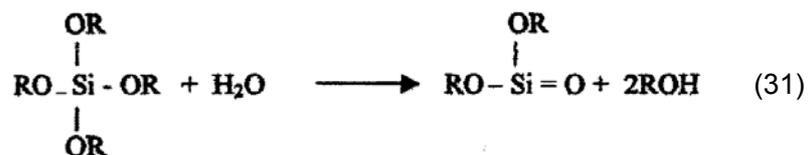
Em condições alcalinas, as partículas de silicato estão carregadas positivamente e o ânion hidroxila (OH⁻) ataca o alquóxido por meio do mecanismo SN₂, de maneira a formar o grupo silanol. Um grupo ligante OR ou OR⁻ deixa o complexo intermediário formado pelo silício. O ânion, então, se recombina com o próton para formar a molécula de álcool. O mecanismo da reação é:



Para esta mesma reação, outro mecanismo é também proposto, o qual envolve dois complexos intermediários. Ou seja, uma vez que as bases de Lewis são fortemente nucleofílicas, elas podem desprotonar os ligantes OH dos cátions, que formam, por sua vez, óxidos ácidos, criando ligantes oxo. As bases de Lewis, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de amônio etc. podem efetivar este tipo de reação. O grupo silanol ($\equiv\text{SiOH}$) resultante da hidrólise do alquóxido de silício pode ser convertido em ligante oxo. Para esta reação é necessário que a catálise seja realizada por uma base e a reação pode ser dada como sendo a que se segue:



Traços de água também podem hidrolisar os alquóxidos transformando-os em oxi-alquóxidos metálicos, através da seguinte reação:

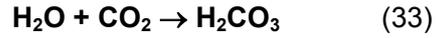


2.2.3.1.6. Mecanismo de cura do filme

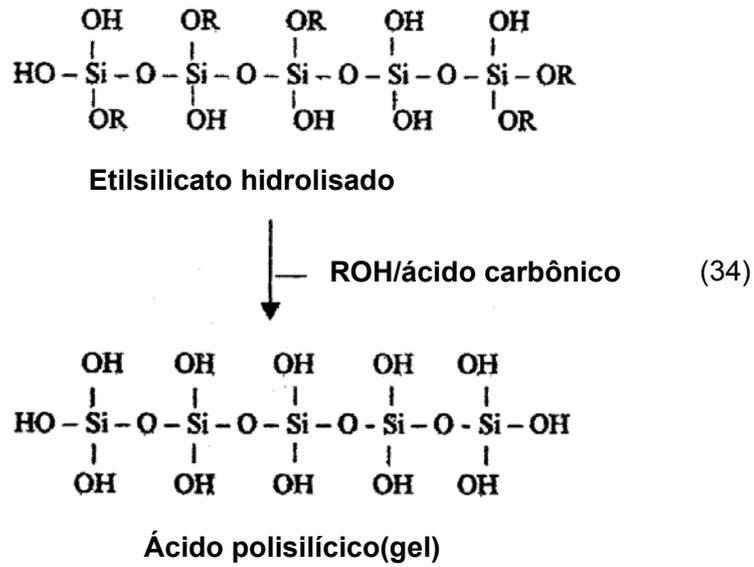
Os revestimentos à base de etilsilicato hidrolisado são “auto-curáveis” por natureza e absorvem água neste processo com liberação posterior de álcool etílico. Em geral, a cura do etilsilicato envolve a reação hidrolítica de policondensação que ocorre em duas etapas. A primeira reação é reversível, já mostrada acima pela reação (27). O produto desta reação, na ausência de álcool, passa por uma reação de policondensação como mostrado a seguir:



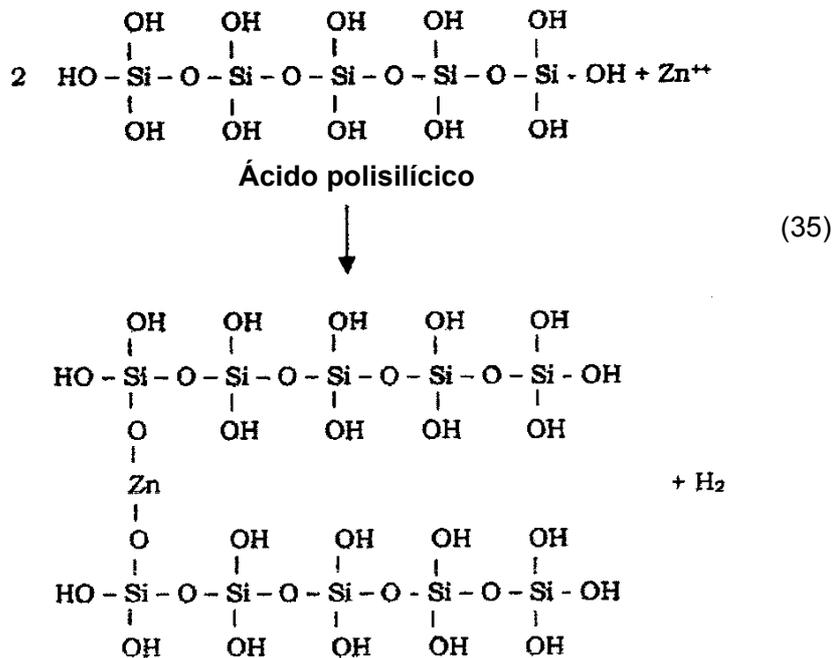
Primeiramente, durante o processo de cura, a maioria do solvente evapora, o que leva ao aumento da concentração da mistura de etilsilicato de zinco. Neste estágio o revestimento ainda não sofreu a cura e está sensível à umidade ou à água. Ocorre, então, a reação entre a umidade e o dióxido de carbono (CO₂) no ar, formando ácido carbônico:



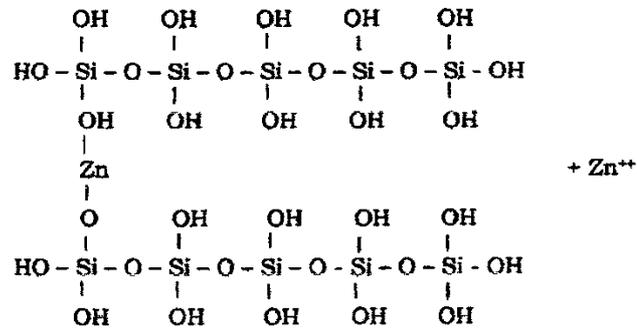
O ácido carbônico ioniza parte da superfície das partículas de zinco. A água levemente ácida ajuda a hidrolisar completamente a resina pré-hidrolisada para produzir o ácido silícico:



O zinco ionizado reage, então, com os grupos silanol das moléculas de silicato na estrutura silicato gel. Esta reação é mostrada a seguir:

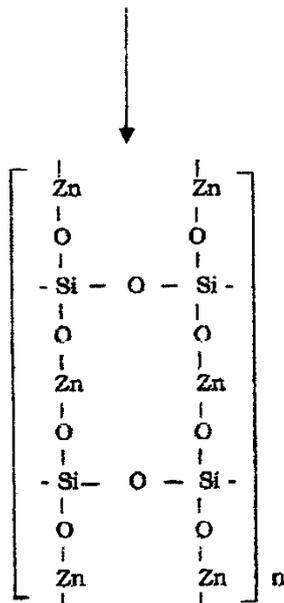


Neste momento, o ácido polisilícico e a superfície do aço reagem, ligando-se quimicamente. Esta ligação previne tanto o escorrimento da tinta quanto o descolamento do filme formado, após a cura. Assim, deste ponto em diante, as reações serão aquelas que levarão longos períodos de tempo para acontecer e, dependerão, por sua vez, de características do ambiente no qual o revestimento de zinco em questão for utilizado. A umidade e o dióxido de carbono criam condições levemente ácidas que resultam na continuidade da hidrólise do veículo e ionização do zinco. Com efeito, os íons zinco difundem-se cada vez mais profundamente, até o momento em que irá se formar uma matriz de silicato de zinco ao redor de cada partícula de zinco, permitindo a ligação do revestimento com a superfície do aço.



+ Zn⁺⁺

(36)



**Polímero de silicato de zinco
(filme de revestimento curado)**

As tintas à base de etilsilicato são fornecidas em duas embalagens, uma contendo o zinco em pó, ou na forma pré-dispersa, e a outra, a solução de resina. São produtos empregados em sistemas de pintura de alto desempenho para proteção anticorrosiva de superfícies ferrosas expostas em atmosferas de alta agressividade, como a marinha e a industrial. As tintas feitas à base de silicato de etila possuem excelente resistência térmica e podem ser usadas em temperaturas de até 400°C [1].

Chen et al. [46] estudaram o efeito da adição de alumínio na resistência à corrosão de tintas ricas em zinco (ZRP). Estes autores utilizaram resina de etil silicato 40 juntamente com pigmentos de zinco e alumínio. A razão em peso utilizada entre a resina e os pigmentos foi de 1/3. Através de medidas de potencial em circuito aberto, curvas de polarização e ensaios de névoa salina os autores puderam concluir que a presença de alumínio na tinta estudada pode retardar a formação do produto de corrosão do zinco e aumentar o efeito de barreira da mesma.

2.2.3.2. Silicatos inorgânicos alcalinos

Assim como a resina de silicato de etila, as resinas de silicatos inorgânicos são empregadas na fabricação de tintas de fundo ricas em zinco. Tais tintas enquanto líquidas são solúveis em água. As mais empregadas são as resinas de silicatos alcalinos de lítio, sódio ou potássio, fornecidas em duas embalagens, uma contendo o pó de zinco e a outra a solução de resina.

Segundo Karakasch [44], esse tipo de revestimento é o melhor dentre as tintas ricas em zinco disponíveis. É caracterizado pelo rápido endurecimento, boa resistência à abrasão e alto teor de zinco metálico no filme seco. É sensível à alta umidade e baixas temperaturas durante o estágio de aplicação. O tempo de cura é de duas ou três horas, dependendo das condições do clima. Não é tóxico, não possui propriedades inflamáveis e seu rápido endurecimento permite o rápido manuseio. Sua área de aplicação é variada porém, seu principal uso tem sido na indústria de petróleo “offshore”, onde tem demonstrado a vantagem dos materiais à base de água sobre aqueles à base de solvente.

Os silicatos de metais alcalinos são relativamente simples quimicamente e podem ser solúveis em água dependendo da razão sílica / óxido do metal alcalino. Os silicatos de sódio são solúveis em água e álcalis e insolúveis em ácidos e álcoois. A tabela 1 mostra diferentes razões sílica / óxido do metal alcalino de diferentes silicatos que podem ser usados como resinas em sistemas de pintura [44, 47].

Tabela 1. Razões sílica / óxido do metal alcalino:

Silicato	Composição química	Razão sílica/ óxido do metal alcalino
Silicato de sódio	SiO ₂ : Na ₂ O	2.4-4.5:1
Silicato de potássio	SiO ₂ : K ₂ O	2.1-5.3:1
Silicato de lítio	SiO ₂ : Li ₂ O	2.1-8.5:1

Estes valores são apresentados como a razão de massa de sílica, SiO₂, sobre o óxido do silicato inorgânico, Na₂O, por exemplo. Assim, uma razão de peso 3.22 partes de SiO₂ e 1 parte de Na₂O, é representada da forma “razão de silicato 3.22”, ou seja, SiO₂:Na₂O = 3.22:1. Esta razão e o tipo de metal alcalino têm papel decisivo no efeito das características de cura e propriedades do filme seco. Este efeito é mostrado na **Tabela 2** [42].

Tabela 2. Efeitos da razão sílica / óxido do metal alcalino nas características do revestimento.

Razão sílica / óxido do metal alcalino	Efeito nas características do revestimento
Alta	Maior viscosidade da solução
	Maior velocidade de secagem do filme
	Maior velocidade de cura do filme
	Maior suscetibilidade à baixa temperatura
	Maior resistência química dos filmes
Baixa	Maior peso específico das soluções
	Maior solubilidade em água
	Maior valor de pH da solução
	Maior suscetibilidade à água
	Maior adesão e ligação ao pó de zinco

Como visto na **Tabela 1**, a razão sílica / óxido do metal alcalino pode variar de 2.1:1 a 8.5:1, o que resulta em silicatos solúveis em água devido à solubilidade do óxido do metal alcalino usado.

2.2.3.2.1. Estrutura dos silicatos inorgânicos

O mecanismo de ligação na unidade molecular SiO_2 é baseado na unidade tetraédrica do grupo de coordenação (SiO_4^-). Estas estruturas possuem tendência a se ligar por polimerização complexa formando cadeias e ramificações. Na maioria dos silicatos o tetraedro SiO_4 não se encontra separadamente, mas sim como parte de grandes sistemas onde os átomos de oxigênio estão envolvidos por dois tetraedros em comum, como mostrado na **Figura 2.5.a)**. É possível, ainda, para esses grupos tetraédricos se ligarem através de suas extremidades, de forma a dividir um átomo de oxigênio de maneira contínua, resultando, finalmente, em “moléculas gigantes” (**Figura 2.5.b)**). A forma com que os grupos tetraédricos estão arranjados irá determinar as características estruturais de um determinado silicato [47].

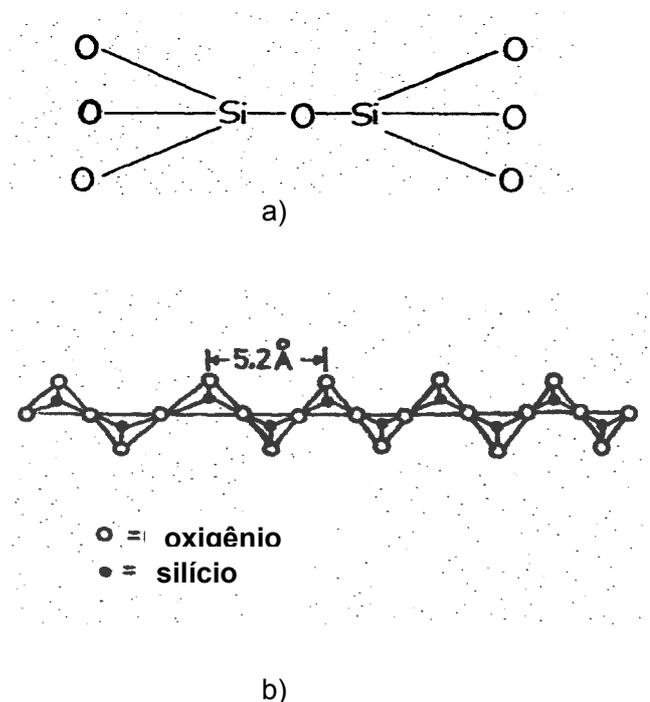


Figura 2.5 - Estrutura do tetraedro SiO_4 nos silicatos

Segundo Parashar *et al.* [42] os revestimentos à base de silicatos inorgânicos podem ser subclassificados em: “baked”, “post-cured” e “self-cured”.

- Revestimentos tipo “Baked”

Estes são revestimentos que necessitam de aquecimento para converter o filme à forma insolúvel. São caracterizados pela sua extrema dureza e aplicação apropriada para superfícies decapadas com ácido. Ainda hoje, este tipo de revestimento tem seu uso limitado.

- Revestimentos tipo “Post-cured”

Estes revestimentos curam através da aplicação de reagentes, como lavagem com ácido, por exemplo, logo após a aplicação do filme. Este procedimento é necessário para converter o filme à condição de insolubilidade em água. São formulados, principalmente, com silicato de sódio com proporção sílica / óxido do metal alcalino elevada e sua utilização têm sido desenvolvida para aplicação em grandes estruturas de campo.

- Revestimentos tipo “Self-cured”

Com o avanço da tecnologia dos silicatos, é possível o aumento da razão dos silicatos de metal alcalino, os quais, dos mais baratos, o silicato de potássio é o preferido. Estas resinas são preparadas com a razão sílica / óxido de potássio variando de 2: 1 a 5.3:1. Taxas de cura excelentes podem ser conseguidas através da introdução de silicatos de lítio, porém seu uso ainda é restrito devido ao seu alto custo.

2.2.3.2.Mecanismo de formação da película

O mecanismo de formação da película está relacionado com a reação entre o pó de zinco, o silicato alcalino e o substrato, havendo a formação de um silicato de ferro e zinco próximo ao substrato, e um polímero de sílica-oxigênio-zinco em toda a película. A

formação do silicato de ferro e zinco possibilita elevada aderência da tinta ao aço do substrato. Com o passar do tempo ocorrem reações secundárias com a umidade e o gás carbônico, CO₂, da atmosfera, ocorrendo hidrólise e carbonatação, que aumentam a aderência e a impermeabilidade da película. Estas resinas podem ser usadas em temperaturas elevadas de até 600° C.

2.3.Nióbio

O níobio é um metal de alto ponto de fusão (2468°C) do grupo dos metais ditos refratários, que se destaca por características como: densidade pouco superior à do ferro, elevada resistência ao ataque por certos ácidos e metais líquidos; baixa resistência à oxidação e supercondutividade a temperaturas inferiores à 264°C negativos [48]. A tabela abaixo apresenta algumas das principais propriedades físicas do níobio [49].

Tabela 3: Propriedades físicas do níobio

Propriedade	Valor
Peso atômico	92,9064 u.m.a.
Densidade	8,57 g/cc
Ponto de fusão	2468°C
Ponto de ebulição	4927°C
Coefficiente de expansão térmica	7,1x10 ⁻⁶ /K
Resistividade elétrica	15 μohm-cm
Calor específico	2300 J/gK
Condutividade térmica	52 W/mK
Estrutura cristalina	Cúbico de corpo centrado

O nióbio é obtido a partir de minérios como a columbita-tantalita, o pirocloro e a loparita, sendo o pirocloro o mais disponível. Segundo o DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral, as reservas mundiais conhecidas de pirocloro foram estimadas em 4,6 milhões de toneladas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), em 1998, das quais o Brasil concentra aproximadamente 86,8%. Canadá, Nigéria e Congo totalizam 13%. O restante, cerca de nove mil toneladas é composto por alguns depósitos existentes nos Estados Unidos, Noruega, Finlândia, Groelândia, Uganda, Kênia, Tanzânia, Zimbábue e Angola [48].

2.3.1.Histórico

Em 1801, na Inglaterra, Charles Hatchett ao analisar alguns minerais de crômio encontrou um minério desconhecido. Chamou ao mineral, “columbite” e ao elemento "columbio", uma vez que tinha sido descoberto a partir de um minério americano. Um ano mais tarde, em 1802, A. G. Ekeberg descobriu um novo elemento em minerais finlandeses semelhantes à columbite ao qual deu o nome de "tântalo". Esta denominação deriva do deus Tântalo, da mitologia grega, em alusão à enorme dificuldade que encontrou para dissolver o mineral em ácidos. Em 1844, H. Rose encontrou dois novos elementos numa amostra de columbite de Bodenmais. Um era semelhante ao tântalo de Ekeberg e o outro foi denominado "nióbio", em honra de Níobe, filha mitológica de Tântalo e deusa das lágrimas. A distinção entre o tântalo e o nióbio foi inequivocamente efetuada por Sainte-Claire Deville e por Troost, que determinaram as fórmulas de alguns dos seus compostos. O columbio de Hatchett era provavelmente uma mistura destes dois elementos, embora o termo tenha sido posteriormente usado como sinônimo de "nióbio". O metal foi pela primeira vez preparado por Blomstrand em 1866 por redução de cloreto de nióbio com hidrogênio [50].

2.3.2.Produção do Nióbio no Brasil

O Brasil é líder na produção mundial, sendo a Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), responsável por 78,3% da produção nacional de concentrado de nióbio e a Mineração Catalão, pelos 21,7% restantes. As reservas brasileiras de pirocloro (Nb_2O_5), estão concentradas nos Estados de Minas Gerais (96,3%); Amazonas (2,7%) e

Goiás (1,0%). Em 1981, a CBMM restringia sua produção ao ferronióbio, que era voltada para a indústria mundial do aço, após ter abandonado a exportação de pirocloro concentrado. Hoje, a CBMM produz um completo arranjo de produtos de nióbio incluindo óxido de nióbio, ferronióbio e níquel nióbio, nióbio metálico refinado, ligas à base de nióbio, assim como, óxidos de nióbio especiais e compostos de nióbio. No entanto, a grande maioria da produção da CBMM é, ainda, exportada na forma de ferronióbio, uma vez que o mesmo é vastamente utilizado na produção de aço microligado.

As reservas de pirocloro do complexo de Araxá são de 450 milhões de toneladas, com uma taxa de processamento anual de 1,5 milhões de toneladas de minério. O segundo maior produtor de nióbio é a Catalão, um membro do conglomerado Anglo-Americano, que, assim como a CBMM opera em sistema de mina aberta, no estado de Goiás, como mostra a **tabela 4** [51].

Tabela 4: Principais produtores de nióbio

	Araxá Mg-Brasil		Catalão Go-Brasil	St. Honoré Canadá
Pirocloro minério	residual	minério fresco	residual	minério fresco
% Nb ₂ O ₅	3.0	1.57	1.34	0.67
Reserva (milhões de t)	456	936	18	22
Mina	aberta		aberta	subterrânea
Produtos	FeNb padrão Óxidos de Nb NiNb FeNb VG Nb metal		FeNb padrão	FeNb padrão

2.3.3. Exportação

Os principais blocos econômicos consumidores de ferronióbio são: União Européia (41,0%), Ásia (25,0%), Estados Unidos (24,0%) e outros (10,0%)

A Anglo American of South América Ltda. exportou 97,88% de sua produção, num total de 3.325 t Nb contido na liga FeNb para a Alemanha (35,8%), os Estados Unidos (20,9%), o Japão (19,9%), a Inglaterra (7,2%), o Canadá (6,7%) e os restantes (9,5%) para a Coreia, Taiwan, Arábia Saudita e México; totalizando US\$ 44,582,601.55 em entrada de divisas para o País, um aumento de 17,8% em relação ao ano de 1999, devido ao crescimento no volume das vendas em relação ao ano de 2000. As principais aplicações no mercado são na fabricação de ligas e aços especiais.

A Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração destinou 69,9% de sua produção de liga FeNb (totalizando em 15.014 t) e 34,3% de óxido de nióbio um total de 903 t ao mercado externo em 2001, onde se verificou um aumento na comercialização deste produto de 41,3% em relação ao ano anterior, resultando no total de US\$ 211.427.000,00 em entrada de divisas para o país. A empresa comercializa seus produtos através de suas subsidiárias: Niobium Products Company GmbH, Deusseldorf na Alemanha; Reference Metals Company Inc. Pittsburgh, PA nos Estados Unidos, CBMM Ásia Ltd. em Tóquio no Japão e através de seu distribuidor na China: Citiniobium Trading. Os principais países consumidores de ferronióbio foram os Países Baixos (30,0%), os Estados Unidos (23,0%), o Japão (22,0%), a Alemanha (9,0%) e o Canadá (6,0%) [52].

2.3.4.Utilizações do Nióbio

As informações mais antigas sobre o uso de nióbio datam de 1925, referindo-se à substituição do tungstênio na produção de ferramentas de aço. No início da década de 1930, o nióbio passou a ser utilizado na prevenção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis. Até a descoberta quase simultânea de depósitos de pirocloro no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá), na década de 1950, o uso do nióbio era limitado pela oferta limitada (era um sub-produto do tântalo) e custo elevado. Com a produção primária de nióbio, o metal tornou-se abundante e ganhou importância no desenvolvimento de materiais de engenharia. Na década de 1950, com o início da corrida espacial, aumentou muito o interesse pelo nióbio, o mais leve dos metais refratários. Ligas de nióbio, como Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr foram desenvolvidas para utilização nas indústrias espacial e nuclear, e também para fins relacionados à supercondutividade. Os tomógrafos de ressonância magnética para diagnóstico por imagem, utilizam magnetos supercondutores

feitos com a liga NbTi. As superligas aeronáuticas também utilizam nióbio. Destas, a mais importante é o IN718, introduzida em 1966 e cujo aperfeiçoamento resultou numa família de superligas utilizadas nas turbinas aeronáuticas e estacionárias mais modernas. Outro desenvolvimento importante da década de 1950 foi o aço microligado. Estudos conduzidos na Inglaterra - na Universidade de Sheffield e na British Steel - e também nos Estados Unidos, tornaram o aço microligado uma realidade industrial quando a Great Lakes Steel entrou no mercado, em 1958, com uma série de aços contendo cerca de 400 gramas de nióbio por tonelada, exibindo características (resistência mecânica e tenacidade) que até então somente podiam ser obtidas com aços ligados muito mais caros. A descoberta de que a adição de uma pequena quantidade de nióbio ao aço carbono comum melhorava consideravelmente as propriedades deste, levou à utilização em grande escala do conceito de microliga, com grandes vantagens econômicas para a engenharia estrutural, para a exploração de óleo e gás e para a fabricação de automóveis. Atualmente os aços microligados respondem por 75% do consumo de nióbio. São materiais sofisticados, desenvolvidos a partir de princípios de metalurgia física que refletem o esforço conjunto da pesquisa e desenvolvimento conduzidos na indústria e nos laboratórios de universidades. O conhecimento científico se revelou essencial para o elemento 41. Os avanços conseguidos até aqui ampliaram o raio de aplicação do nióbio em aços, superligas, materiais intermetálicos e ligas de Nb, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalizadores [53].

Ainda hoje, no entanto, o uso predominante do nióbio é no aço, tendo em 2001, no aço de baixo carbono microligado de alta dureza, seu papel mais significativo. É importante ressaltar que os aços microligados consomem quase 80% da produção mundial do nióbio e constituem mais de 10% da produção mundial de aço (>80 milhões de toneladas/ano) [50].

2.3.5. Corrosão e estabilidade do nióbio

O nióbio e suas ligas possuem excelente resistência à uma variedade de meios corrosivos, dentre eles estão os ácidos minerais, a maioria dos ácidos orgânicos, metais líquidos, sais fundidos, entre outros. Recentemente, o nióbio também tem sido utilizado em decapagem, onde o mesmo é utilizado com ácido clorídrico. O nióbio é, ainda,

resistente a algumas soluções que contém fluoreto. É, ainda, resistente a meios de ácido nítrico, ácido crômico concentrado, soluções de brometo, cromo e peróxido de hidrogênio. O nióbio metálico é corroído, por sua vez, em meios alcalinos quando o pH é maior do que 14, devido à formação de niobatos e poliniobatos. É corroído, também, por ácido fluorídrico com formação de um complexo estável de flúor não-hidrolisável [52]. Robin [55] estudou o comportamento eletroquímico do nióbio e ligas de nióbio-tungstênio e nióbio-tântalo-tungstênio em soluções de hidróxido de sódio em diferentes temperaturas e concluiu que as taxas de corrosão destes materiais aumentam tanto com o aumento da concentração de NaOH, quanto com o aumento da temperatura na seguinte ordem de resistência à corrosão: Nb<Nb-W<Nb-Ta-W.

Devido à excelente compatibilidade do nióbio com metais líquidos como sódio, potássio, lítio e urânio, o nióbio é usado em lâmpadas de a vapor de sódio, apresentando boa resistência à corrosão pelo sódio metálico [49]. A **tabela 5** compara a resistência à corrosão do nióbio com a do zircônio, tântalo e titânio em diferentes meios.

Muitos trabalhos científicos vêm utilizando o nióbio principalmente como revestimento de alto desempenho para uso em meios altamente agressivos de diferentes formas. Costa *et al.* [56] estudaram revestimentos ricos em nióbio sobre microestrutura de ferro fundido. Este revestimento foi preparado através da utilização de laser para se formar uma liga, o que resultou na formação do carbeto de nióbio, Nb₂C, que por sua vez apresentou excelentes resultados, mantendo-se estável e com composição inalterada durante longos períodos de tratamento isotérmico.

Tabela 5: Comparação qualitativa do desempenho do Nb com Zr, Ta e Ti em diferentes meios.

Meio	Nióbio	zircônio	Tântalo	Titânio
HCl	regular	excelente	Excelente	ruim
H ₂ SO ₄	regular	muito boa	Excelente	ruim
Oxidante sem Cl ⁻	excelente	excelente	Excelente	excelente

Oxidante com Cl ⁻	excelente	ruim	Excelente	excelente
Meio	Nióbio	zircônio	Tântalo	Titânio
HNO ₃	excelente	excelente	Excelente	boa
H ₂ O ₂	boa	excelente	muito boa	regular
Ácido com F ⁻	boa	ruim	ruim	ruim
Acido acético	excelente	excelente	excelente	excelente
NaOH	perda ductilidade	da muito boa	perda ductilidade	da perda ductilidade

Outra utilização do nióbio como revestimento para meios agressivos foi estudada por Gunzel *et al.* [57]. Estes autores estudaram a deposição de camadas de nióbio sobre o titânio de maneira a aumentar sua resistência à corrosão em meios ácidos. O titânio é utilizado como material para implantes, substituindo ossos e dentes. Com efeito, o mesmo está sujeito a meios com baixos valores de pH, o que compromete a sua resistência à corrosão. A deposição de nióbio por sua vez, possibilita um aumento considerável nessa resistência e, no caso deste trabalho, obteve-se uma melhora em solução 5N de HCl. A deposição de filmes de nitreto de nióbio (NbN) sobre aço rápido foi estudada por Fenker *et al.* [58], também com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão deste tipo de aço. Os testes de corrosão foram realizados através de medidas eletroquímicas em solução de NaCl 0,8 (pH7) e mostraram que o sistema se mantém passivo em um grande intervalo de valores de densidade de corrente. Este filme apresentou ainda, boa adesão e boa plasticidade.

Travalloni [59] estudou o comportamento do aço-carbono revestido com nióbio metálico, através do processo de eletrodeposição em uma mistura de fluoretos de lítio, sódio e potássio (FLiNaK) fundidos. Após 1300h de ensaio à temperatura de 88 °C em solução de ácido clorídrico (HCl) 37%, o revestimento apresentou resistência limitada, o mesmo acontecendo em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 40% à temperatura de 100 °C. Já em solução de ácido nítrico (HNO₃) 63%, o revestimento foi considerado eficiente, apresentando taxas de corrosão menores que 1,0 µm/ano.

Através de informações de Graham e Sutherlin [49], serão mostrados, a seguir, dados de corrosividade do nióbio em diferentes meios. Entre eles ácidos minerais, ácidos orgânicos, bromo, soluções alcalinas e salinas, metais líquidos e meios gasosos. Tais resultados estão em consonância com o trabalho de Gluknova et al. [60], que mostra a elevada resistência do nióbio quando submetido a diferentes soluções ácidas à temperatura de 100 °C. O autor utilizou soluções de ácido sulfúrico (10-60%), ácido fosfórico (60-88%), ácido nítrico (57-98%) e ácido oxálico 25% (orgânico). Apenas em soluções de ácido clorídrico acima de 20% a resistência do nióbio foi considerada baixa.

2.3.6. Resistência à corrosão por ácidos minerais

- Soluções de ácido sulfúrico

O nióbio possui boa resistência à corrosão pelo ácido sulfúrico à temperatura ambiente em baixas concentrações e pode se tornar frágil em contato com soluções concentradas. A **tabela 6** mostra a resistência à corrosão do nióbio em meio de ácido sulfúrico em diversas concentrações e temperaturas.

Tabela 6: Resistência à corrosão do nióbio em soluções de ácido sulfúrico

Ácido sulfúrico (%)	impureza	Concentração (ppm)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão (mm/yr – mpy)
5-40	temp. ambiente	nenhuma
25	100	0,125 – 5,0
98	temp. ambiente	Perda da ductilidade
10	ebulição	0,125 – 5,0
25	Cl ⁻ , F ⁻	200, 5	ebulição	0,25 – 10
40	ebulição	0,5 – 20
40	FeCl ₃	2%	ebulição	0,25 – 10
60	ebulição	1,25 – 50
60	FeCl ₃	1%	ebulição	0,5 – 20
20	HCl, F ⁻	7%, 50	ebulição	0,5 – 20
20	HCl, F ⁻	7%, 100	ebulição	0,5 – 20
20	HCl	7%	ebulição	0,25 – 10

Tabela 6 - (continuação)

Ácido sulfúrico (%)	impureza	Concentração (ppm)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão (mm/yr – mpy)
50	HNO ₃	20%	50-80	nenhuma
50	HNO ₃	20%	ebulição	0,25 – 10
60	90	0,05 – 20
65	153	2,5 – 100
70	CuCl ₂	200	158	>5,0 – 200
70	CuCl ₂	1,000	153	2,5 – 100
70	CuCl ₂	10,000	154	2,5 – 100
70	167	5,0 – 200
70	Cr ⁺³	15%	100	nenhuma
70	Cr ⁺³	15%	125	0,125 – 5,0
70	Cr ⁺³	15%	ebulição	3,75 – 150
72	CrO ₃	3%	100	0,025 – 1,0
72	CrO ₃	3%	125	0,125 – 5,0
72	CrO ₃	3%	ebulição	3,75 – 150

- **Soluções de ácido clorídrico**

O nióbio e suas ligas tem-se mostrado resistente ao HCl em baixas concentrações (13%) e acima do ponto de ebulição e, em altas concentrações, porém, em baixas temperaturas. A tabela 7 mostra dados da corrosividade do nióbio nestes meios.

Tabela 7: Resistência à corrosão das ligas de nióbio em soluções de ácido clorídrico.

HCl(5)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão (mm/yr – mpy)
1	Ebulição	nenhuma
11	70	0,0025 – 0,1
15 (aerada)	TA -ebulição	nenhuma

Tabela 7. (Continuação)

HCl(5)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão (mm/yr – mpy)
15 (aerada)	100	0,025 – 1,0
30 (aerada)	35	0,025 – 1,0
30 (aerada)	60	0,05 – 2,0
30 (aerada)	100	0,125 – 5,0
35	22	0,0025 – 0,1
37	TA	0,025 – 1,0
37	22	0,015 – 0,6
37	60	0,075 – 3,0
37	94	0,21 – 8,4

- **Ácido nítrico**

O nióbio é muito resistente à corrosão em meios de ácido nítrico em diversas concentrações do mesmo e, ao contrário de outros metais reativos, o nióbio não está suscetível à fratura por corrosão sob tensão quando exposto a altas concentrações deste ácido. A **tabela 8** apresenta a resistência à corrosão do nióbio em ácido nítrico assim como a influência de pequenas quantidades do íon fluoreto nesta propriedade.

Tabela 8: Resistência à corrosão do nióbio em ácido nítrico

Ácido nítrico (%)	impureza	Concentração (ppm)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão (mm/yr – mpy)
10	102	0,0001 – 0,4
30	F ⁻	100	80	0,025 – 1,0
30	F ⁻	200	80	0,125 – 5,0
50	F ⁻	50	80	nenhuma
50	80	0,125 – 5,0

Tabela 8 - Continuação

Ácido nítrico (%)	impureza	Concentração (ppm)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão (mm/yr – mpy)
65	TA	nenhuma
65	ebulição	0,025 – 1,0
70	F ⁻	50	80	0,025 – 1,0
70	F ⁻	100	80	0,125 – 5,0
70	F ⁻	200	80	0,5 – 20
	250	0,025 – 1,0
70				

- Ácidos orgânicos

Assim como no caso dos ácidos minerais vistos anteriormente, o nióbio se mostra resistente a diferentes tipos de ácidos orgânicos. A **tabela 9** mostra alguns exemplos de ácidos onde o nióbio foi testado e apresentou excelente resistência à corrosão.

Tabela 9: Propriedades de corrosão do nióbio em ácidos orgânicos

Meio	Concentração (% peso)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão (mm/yr – mpy)
Ácido cítrico	10	ebulição	0,025 -1,0
Formaldeído	6	ebulição	nenhuma
Formaldeído	37	ebulição	0,0025 – 0,1
Ácido fórmico	10	ebulição	nenhuma
Ácido fórmico	50	ebulição	0,025 -1,0
Ácido láctico	10-85	ebulição	0,025 -1,0
Ácido tartárico	20	TA - ebulição	nenhuma
Ácido tricloroacético	50	ebulição	nenhuma
Ácido acético	5-99,7	ebulição	nenhuma

- **Outros meios**

O nióbio é resistente a uma grande variedade de outros meios incluindo bromo, soluções de banho de cromo e peróxido de hidrogênio. As soluções de bromo são meios altamente corrosivos para muitos metais, o nióbio, porém, tem mostrado excelente resistência tanto em meio de bromo líquido quanto em meio de bromo gasoso.

- **Meios gasosos**

O oxigênio, assim como o nitrogênio e hidrogênio são bastante solúveis no nióbio. Os átomos destes gases se localizam nos interstícios da rede cristalina do metal. No caso do hidrogênio, este se dissolve e, eventualmente, pode ultrapassar o limite de solubilidade, fazendo com que hidretos de nióbio precipitem e ocasionem tensões internas, que por sua vez podem levar à ruptura do material. O oxigênio e o nitrogênio, quando em solução, fazem com que o nióbio perca a ductilidade e o oxigênio, por sua vez, irá formar óxidos não protetores na superfície do metal que irão se desprender devido ao maior volume molecular que possuem em relação ao metal.

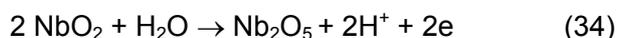
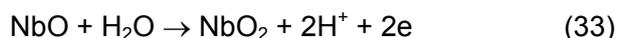
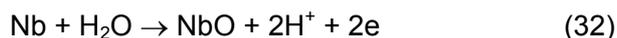
Os óxidos de nióbio possuem, relativamente, alta pressão de vapor, quando comparada com a do metal e sob condições de baixa pressão de oxigênio e em alta temperatura pode ocorrer perda substancial de metal através da evaporação do óxido. Esta evaporação se dá a partir de temperaturas de 1600 °C.

2.3.7. Formação da camada de óxido

Ainda de acordo com Graham e Sutherlin [49], o nióbio, assim como muitos outros metais reativos, deve sua resistência à corrosão pela presença de um filme de óxido aderente e, de acordo com Pourbaix [6], esta resistência dependerá das propriedades intrínsecas da camada de óxido formada e da sua estabilidade na respectiva solução. Dependendo das características de impermeabilidade, a camada será de boa ou má qualidade. O filme de óxidos pode ser composto por NbO, NbO₂, Nb₂O₅ ou uma mistura dos três e irá existir como óxido de menor estado de valência sob condições redutoras. Com efeito, temos que o revestimento de óxido de nióbio é, então, condicional, ou seja,

dependente do meio em que o nióbio é exposto. A presença de impurezas oxidantes no meio irá melhorar a resistência à corrosão do nióbio.

Filmes de óxido de nióbio amorfos possuem apenas poucos nanômetros de espessura e se formam de acordo com as seguintes reações:



O nióbio reage rapidamente com a água para formar óxido de nióbio. Se a camada deste óxido forma um filme fino e compacto, como acontece no caso da água pura e muitas outras soluções diluídas, a resistência à corrosão é excelente. Por outro lado, na presença de agentes complexantes como íon fluoreto em meio de ácido sulfúrico e ácido clorídrico, esta camada de óxido tende a se dissolver e permite que o processo corrosivo tenha continuidade. A camada de óxido funciona, ainda, como uma barreira à penetração do hidrogênio – como visto anteriormente, o hidrogênio monoatômico é facilmente absorvido pelo metal puro e, no caso da camada de óxido falhar em meio aquoso, o nióbio sofrerá fragilização devido à precipitação do hidreto de nióbio.

A seguir é mostrado o diagrama E x pH do sistema Nb-H₂O, à 25^oC 1atm [6]; apresentando as regiões de estabilidade do metal e seus óxidos. Pelo diagrama fica clara a resistência à corrosão do nióbio, uma vez que o mesmo não apresenta domínio de corrosão à temperatura ambiente. Nota-se, ainda, que o Nb₂O₅ possui uma larga faixa de estabilidade, sendo este o principal óxido formado na maioria das situações onde o metal é utilizado.

Também em altas temperaturas são formados os óxidos de nióbio. Segundo Kofstad [61], a oxidação em altas temperaturas acontece de duas maneiras. A primeira é quando o nióbio se encontra abaixo ou acima de 650°C. Abaixo desta temperatura, a oxidação envolve um período de pré-transição seguido por uma oxidação rápida. Durante o período de pré-transição a oxidação avança para a dissolução do oxigênio no metal e formação

das fases de óxido metálico (subóxidos) NbO_x e NbO_z . Na passagem para a oxidação rápida são formados núcleos de Nb_2O_5 na superfície, que se tornará um óxido poroso com pouca resistência à oxidação. Acima de $650^\circ C$ ocorre uma mudança no mecanismo de oxidação. Em altas temperaturas a oxidação exibe, inicialmente, características protetoras, o estágio protetor se torna mais curto conforme a pressão de oxigênio no meio aumenta. Acima de $600^\circ C$ o NbO_x se decompõe e não é observado nenhum produto de reação intermediário.

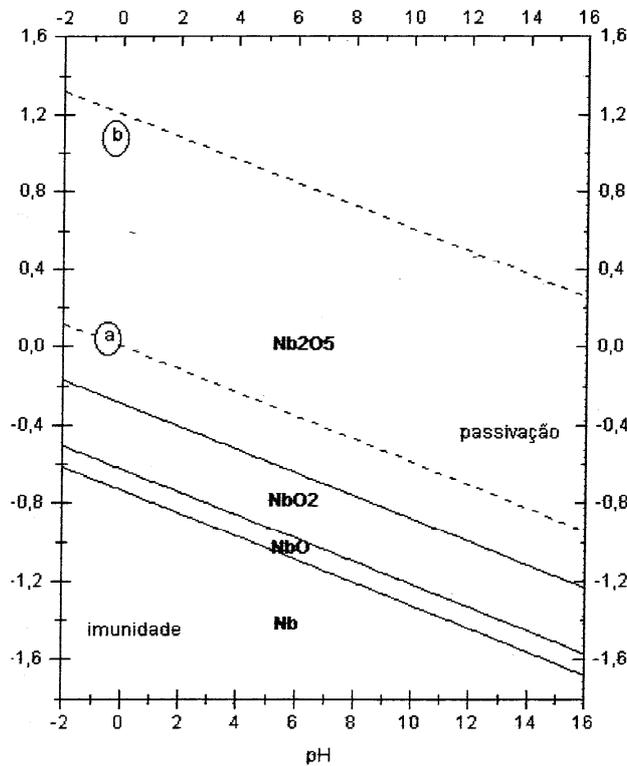


Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio E x pH, do sistema Nb-H₂O, à 25° C e 1atm [6].

NbO e NbO₂ podem, por outro lado, ser detectados na superfície, em baixas pressões de oxigênio. Assim, a formação do Nb₂O₅ não acontece mais via NbO_x e NbO_z, como em baixas temperaturas, e sim, envolve as seguintes etapas:



Como dito anteriormente, muitos materiais metálicos, sobretudo o aço, são expostos a atmosferas contendo compostos de enxofre, baixas pressões parciais de oxigênio e temperaturas elevadas, o que leva ao aumento do interesse por materiais que sejam resistentes a estes meios como, por exemplo, as ligas e revestimentos à base de nióbio.

Kamada et al. [62] estudaram o uso de filmes de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , preparados através de síntese eletroquímica, na proteção contra corrosão eletroquímica. O material utilizado como substrato foi o aço inox e o meio de NaCl. Foi observada boa proteção do substrato e os autores puderam concluir que este tipo de revestimento age como uma barreira efetiva contra a corrosão eletrolítica.

Revestimentos de Nb-Al-Si e Al-Nb são os mais difundidos atualmente e apresentam excelente resistência à sulfetação em altas temperaturas com camadas da ordem de 7 μm [63] .

Lee et al. [63] apresentam os resultados de um revestimento à base de Nb-Al-Si em substrato de aço SUS 304, submetido a sulfetação em uma atmosfera com pressão de vapor de enxofre da ordem de 1 kPa e temperaturas variando de 973 – 1173 K. O autores observaram a formação de uma bicamada formada por Al_2S_3 e NbS_2 .

Mesmo em condições severas de sulfetação, o revestimento promoveu a proteção do substrato e de acordo com o autor, graças a um mecanismo de difusão através da camada de revestimento, como pode ser mostrado na **figura 2.7**.

Notamos nesta figura que há formação de vazios à medida que os elementos se difundem pela camada, o que pode comprometer a adesão do revestimento. No entanto, para as condições estudadas, houve uma redução significativa das taxas de sulfetação do aço após receber uma camada de Nb-Al-Si. Este comportamento foi atribuído à formação de uma camada interna de NbS_2 entre a camada de Al_2S_3 e o substrato.

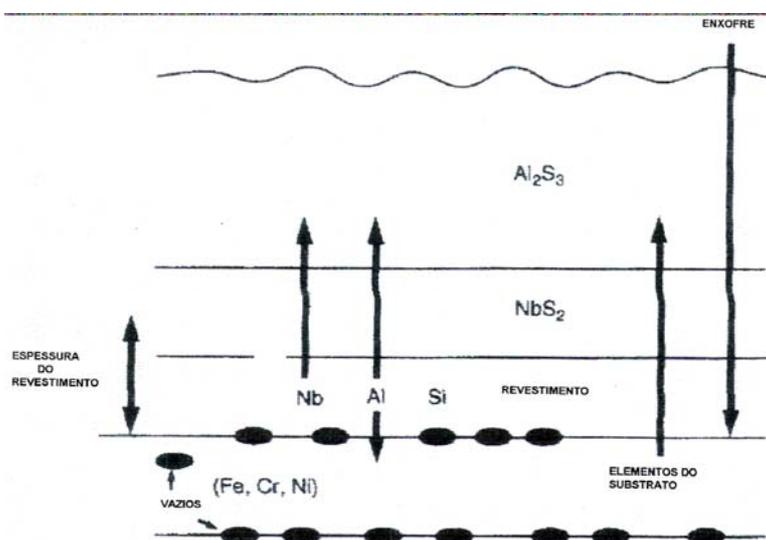


Figura 2.7 - Esquema do mecanismo de sulfetação para o revestimento Al-Nb-Si, depositado sobre substrato de aço SUS 304 [61].

Gesmundo et al.[64] classificam o NbS_2 como protetor devido à baixa mobilidade de defeitos em sua camada. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da lei de crescimento da camada ser parabólica, indicando que a cinética é controlada por um processo de difusão, como foi confirmado por Lee et al. [63].

Mitsui et al. [65] estudaram o comportamento de revestimento de Al-Nb com 5 μm de espessura, depositado sobre um substrato de vidro de quartzo. Corpos-de-prova foram submetidos a uma atmosfera de He- S_2 ($P_{S_2} = 5.10^1 - 1.10^4 Pa$) e Ar- O_2 ($P_{O_2} = 2.10^4 Pa$) em temperaturas de 1073 a 1473 K. O autor observou que o revestimento é protetor em presença de enxofre, o que comprovou mais uma vez que a lei de formação da camada de NbS_2 é parabólica. Já em ambiente oxidante, a lei de formação da camada foi linear e o revestimento, por sua vez, não apresentou características protetoras devido à formação de $NbAlO_4$ e Al_2O_3 .

De acordo com os trabalhos citados, é evidente que o nióbio só é sulfetado em condições extremas de temperatura e pressões parciais de enxofre elevadas. Do ponto de vista termodinâmico, parece apresentar imunidade em ambientes onde o meio corrosivo é o enxofre.

O comportamento do revestimento de Nb-Al foi estudado por Crzesik [66] em temperaturas que variaram de 1073 a 1273 K e pressões de $4 \cdot 10^4$ a $4 \cdot 10^3$ Pa. O autor mostrou que em atmosferas onde estão presentes o oxigênio e o enxofre, o nióbio tende a reagir com o oxigênio, mesmo em pressões parciais muito baixas deste elemento. Para justificar tal afirmativa o autor utilizou uma série de equações termoquímicas para justificar o comportamento do revestimento em presença de enxofre e oxigênio:

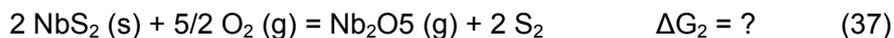


Para estimar a pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}), o autor empregou a seguinte relação:

$$P^2_{\text{SO}_2} / P^2_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{SO}_2} = \exp (-\Delta G_1/RT) \quad (36)$$

Grzesik [66] considerou que a pressão parcial de SO_2 (P_{SO_2}) em seus ensaios era de 10 Pa e que $P_{\text{S}_2} = 10^3$ Pa. Assim, foi possível estimar a P_{O_2} em aproximadamente $4,4 \cdot 10^{-11}$ Pa.

Com efeito, o autor estimou a energia livre de reação entre o Nb_2O_5 e o enxofre, ou seja, do ataque do oxigênio sobre a liga sulfatada:



Para comprovar as observações experimentais, Grzesik [61] utilizou as equações de formação dos compostos e suas respectivas energias livres, como é mostrado nas seguintes equações:





Para obter a energia livre do processo de oxidação (ΔG_2), utilizou a Lei de Hess, mostrada pela equação (40):

$$\Delta G_2 = \Delta G_4 - 2 \Delta G_3 = -870,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (40)$$

De posse dos resultados experimentais obtidos e, com base na teoria termodinâmica, o autor comprovou que o NbS_2 é instável mesmo em pressões parciais de oxigênio muito baixas, dando origem ao óxido Nb_2O_5 .

Com base nos artigos citados, fica evidente a resistência do nióbio a sulfetação principalmente pelo fato da energia livre de formação do NbS_2 ($-261,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ser 5 vezes maior que a energia livre de formação do Nb_2O_5 .

A explicação para o comportamento do nióbio com enfoque termodinâmico pode ser grandemente facilitada pela análise do diagrama de Pourbaix [67] em altas temperaturas. A utilização destes diagramas, particularmente no caso do sistema Nb-O, pode auxiliar na compreensão da oxidação do nióbio, em misturas gasosas com pressões parciais de O_2 muito baixas, formadas por H_2S , SO_2 e SO_3 .

A seguir é mostrado o diagrama termoquímico do sistema Nb- O_2 , mostrando as regiões de estabilidade dos óxidos cristalinos. Observamos que este é um diagrama potencial (E) – Temperatura (T) ou energia livre ($RT \ln P_{\text{O}_2}$) – Temperatura (T).

As três linhas em negrito 6, 8 e 9 separam as áreas de estabilidade de quatro substâncias condensáveis (sólido e líquido) Nb, NbO, NbO_2 e Nb_2O_5 . As linhas 10 e 11 separam as áreas de predominância dos três gases (Nb), (NbO) e (NbO_2). A linha 21 separa as áreas de predominância dos gases (O_2) e (NbO_2) na presença do condensado Nb_2O_5 . As famílias de linhas finas (5, 12, 16, 19 e 20) são isóbaras das pressões parciais dos diferentes gases em presença de diferentes substâncias condensadas.

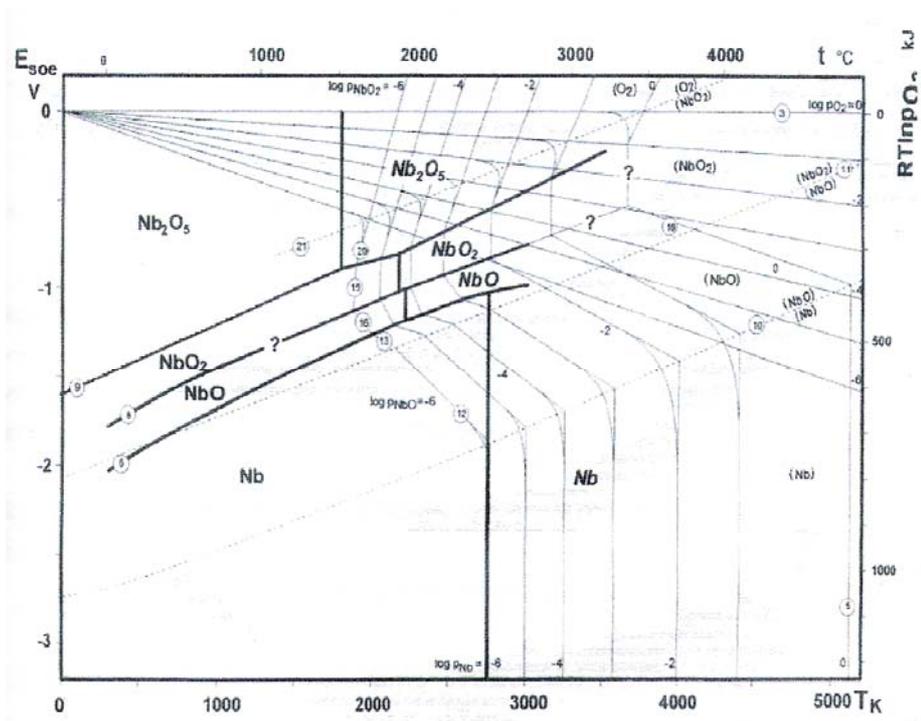


Figura 2.8 – Diagrama termoquímico do sistema Nb-O₂ [67].

Carvalho [8], estudou o comportamento do nióbio em meios compostos por ácidos naftênicos e H₂S, em autoclave, onde o mesmo apresentou taxas de corrosão menores que 0,0010 mm/ano. Através deste resultado o autor mostra a potencialidade do uso do nióbio como revestimento protetor contra qualquer tipo de corrosão. Este mesmo autor em 2003 estudou o uso de compostos de nióbio como o Nb₂O₅, o NbH entre outros, como revestimentos aplicados sobre o aço-carbono através de aspersão térmica e obteve excelentes resultados no seu desempenho quanto à proteção do substrato metálico contra a corrosão, principalmente em meios ricos em enxofre e seus compostos.

Com base nestes resultados, o presente trabalho tem como objetivo a utilização do óxido de nióbio (Nb₂O₅) como pigmento na formulação de tintas para altas temperaturas.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

O presente capítulo aborda as etapas de formulação das tintas, a preparação dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios e, por fim, os ensaios de laboratório e de campo realizados.

3.1. Formulação das tintas

A formulação de uma tinta consiste em definir a proporção adequada dos seus constituintes, de modo a obtê-la com características e propriedades desejadas.

Um dos aspectos mais importantes a serem observados na formulação é a influência do teor de pigmento nas características da tinta. As tintas com baixo teor de pigmento e, portanto, elevado teor de resinas, são mais brilhantes, enquanto que aquelas altamente pigmentadas são foscas. Outras características, como, por exemplo, permeabilidade, dureza, resistência à abrasão, também são profundamente afetadas pela relação entre veículo e pigmento. Para que se pudesse fazer o estudo das tintas preparadas com o pentóxido de nióbio, primeiramente, foi feita uma formulação inicial, baseando-se na razão PVC/CPVC de uma tinta comercial para alta temperatura. Assim, pôde-se avaliar características como a aplicabilidade destas tintas, aderência ao substrato metálico e resistência a diferentes temperaturas.

Neste estudo foram utilizados três tipos de resinas: resina à base de silicato de potássio; resina à base de etil silicato ou silicato de etila e, por fim, resina à base de silicone (metil silicato); cujas características já foram mencionadas no capítulo anterior. Estas resinas juntamente com o óxido de nióbio (Nb_2O_5) proveniente da CBMM (Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia), como pigmento, formam as tintas para alta temperatura estudadas neste trabalho.

Para efeito comparativo também foram preparados corpos-de-prova, em aço carbono, revestidos com as tintas comerciais das resinas empregadas, as chamadas tintas ricas em zinco. O zinco metálico é utilizado como pigmento em tintas de silicato inorgânico, como é o caso do silicato de potássio e do etil silicato. A tinta à base de

silicone é formulada comercialmente com alumínio como pigmento e também foi utilizada, em alguns ensaios, para efeito comparativo.

3.1.1. Formulação inicial

Inicialmente foram preparadas as tintas tanto à base de silicato de potássio quanto à base de silicato de etila, devido à disponibilidade das mesmas. Os cálculos necessários para a formulação destas tintas encontram-se no **Anexo 1** do presente trabalho. As proporções de mistura resina/pigmento, em peso, utilizadas na preparação são mostradas na tabela abaixo.

Tabela 10. Proporções de mistura resina/pigmento

	Resina (g)	Pigmento(g)
Silicato de Potássio (SiK)	1,00	1,33
Etil silicato (EtSi)	1,00	1,03
Silicone	1,00	1,87

Após a etapa de preparação, as tintas foram aplicadas, por meio de pistola, em corpos-de-prova de aço carbono jateados, com uma demão. A proteção de borda foi feita com a mesma tinta aplicada, uma vez que os corpos-de-prova seriam expostos a condições de altas temperaturas. As normas Petrobrás – N-1194 [68] e N-1661 [69] foram utilizadas na aplicação das tintas de silicato inorgânico de zinco e etil silicato de zinco, respectivamente. Passado o tempo de cura, foram verificadas a aderência, espessura e uniformidade do filme¹.

- **Aderência**

A aderência foi avaliada com base na norma NBR-11003 [70], da ABNT, utilizando o método do “Corte em X”.

¹ os ensaios preliminares de tais formulações foram efetuados nos laboratórios de corrosão do CEPTEL (Centro de Pesquisa da Eletrobrás). Nossos agradecimentos vão em particular à pessoa do Engº Fernando Fragata, e ao Químico Francisco Ganem da International Paints.

3.1.2. Pigmento

O óxido de nióbio utilizado foi caracterizado quanto à sua granulometria por meio de análise no equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001, localizado no Laboratório de Sistemas Particulados – PEQ/COPPE/UFRJ. Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz para determinação da distribuição das partículas na faixa de diâmetro entre 0,05 – 550 μ m. O óxido de nióbio foi analisado após a passagem em peneira de 400 mash.

Também foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura no pó de óxido de nióbio. O microscópio utilizado foi o Zeiss DSM 940 A, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica - PEMM/COPPE/UFRJ.

3.2. Ensaios

Com base no que foi exposto nos tópicos **2.3.5**, **2.3.6** e **2.3.7**, os ensaios foram realizados de modo que verificasse tanto a resistência das tintas em condições de altas temperaturas, bem como seus desempenhos em ambientes agressivos em que também atuasse a temperatura.

3.2.1. Ensaios de laboratório

3.2.1.1. Ensaio em forno

O primeiro ensaio foi realizado em forno no Laboratório de Tratamentos Térmicos PEMM/COPPE/UFRJ, e baseado na norma N-2231 [71], da Petrobrás. Esta norma descreve ensaios para tintas de etil – silicato de zinco - alumínio, por meio de ciclos de temperatura de acordo com o seguinte esquema:

- 200 °C por 8h (mínimo)
- 300 °C por 8h (mínimo)
- 400 °C por 8h (mínimo)
- 500 °C por 16h (mínimo)

Foram preparados corpos-de-prova 9,0 x 7,0 cm, devido à limitação do forno. Todos os corpos de prova ensaiados, em todos os ensaios realizados, passaram pelo processo de preparação de superfície, antes da aplicação das tintas, de acordo com a especificação das normas pertinentes [68,69,71]. Para este ensaio, foram preparados três corpos-de-prova com cada revestimento, os quais são descritos a seguir:

resina	pigmento	espessura média (µm)
silicato de potássio	Nb ₂ O ₅	100
etil silicato	Nb ₂ O ₅	150
	Zn	80
silicone	Nb ₂ O ₅	150
	Al	25

Os corpos de prova permaneceram 24h em cada uma das temperaturas indicadas pela norma: 200; 300; 400 e 500°C.

3.2.1.2. Ensaio em autoclave

De modo a simular situações mais severas onde estivessem presentes compostos mais agressivos, foram realizados ensaios estáticos em autoclave, em meio de petróleo, no CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobrás). Ensaio estático em autoclave é o teste onde não há renovação do meio corrosivo e simulação de escoamento. Teve curto tempo de duração, 48h, e foi realizado a uma temperatura de 320 ± 5 °C, que é a precisão de controle do equipamento. A pressão de ensaio ficou entorno de 30 psi.

Como dito anteriormente, o meio corrosivo empregado foi petróleo bruto com as seguintes características:

Petróleo Siri

- IAT inicial: 4,47
- IAT final: 2,66

O volume interno total da autoclave é de 2 litros. Por questões físicas e de segurança, o volume de solução por ensaio foi de 1600 mililitros. Este volume é suficiente para manter uma razão mínima de volume de solução por área de corpo-de-prova de 32 mL/cm², que atende o item 8.9.2 da norma ASTM G 31 [72], a qual padroniza ensaios de imersão em laboratório.

Para este ensaio foram preparados três corpos-de-prova para cada tipo de revestimento, os mesmos utilizados no ensaio em forno, nas dimensões 70 mm x 20 mm x 2 mm com furo como mostrado no desenho a seguir:

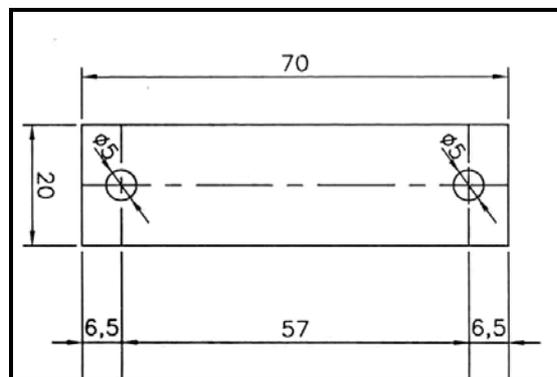


Figura 3.1 – Desenho do corpo de prova utilizado no ensaio de autoclave.

. A autoclave utilizada é composta de:

- Controlador tipo PID (“Progressive Integral and Derivative”) para o controle do aquecimento das resistências e da solução de ensaio;
- Resistência elétrica para aquecimento;
- Válvula de fundo para coleta de amostras e descarte;
- Uma válvula PSV;
- Um manômetro.

O controle da temperatura foi feito por um termopar conectado à resistência de aquecimento, e um conectado ao fundo da autoclave para o controle da temperatura da solução.

A seguir são mostrados detalhes do equipamento.



Figura 3.2 - Autoclave (2L) utilizada no ensaio.

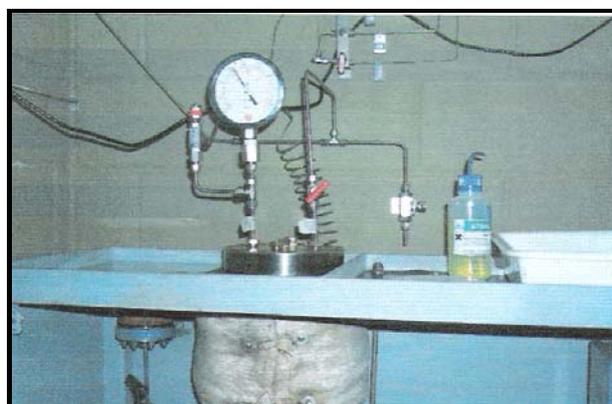


Figura 3.3 - Detalhe da bancada e da manta de aquecimento.

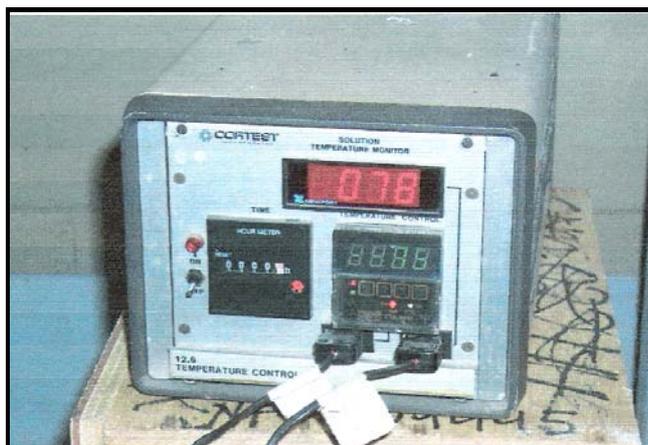


Figura 3.4 - Controlador de temperatura.

3.2.2. Ensaio de campo

Além dos testes em laboratório, os corpos-de-prova foram submetidos a um ensaio em condições reais. Corpos-de-prova foram fixados em um segmento chamado “Pré-Aquecedor de Forno”, PAF. É por este segmento que passam os gases provenientes da queima de combustíveis na caldeira. De acordo com o tipo de combustível – óleo combustível ou gás - há variação nos produtos da queima. No lado quente do PAF as temperaturas variam entre 300 e 400°C, enquanto que no lado frio variam entre 140 e 180°C, podendo ainda se ter temperaturas menores que 140°C, quando o controle é ineficiente. Este controle é feito de modo a garantir que a temperatura permaneça sempre acima do ponto de orvalho do H_2SO_4 , que é formado uma vez em estão presentes SO_2 , SO_3 e umidade, entre outros gases.

A seguir são mostradas fotografias do segmento onde foram fixados os corpos-de-prova.



Figura 3.5 - Partes externa do PAF.

Os dados de algumas análises do gás proveniente de caldeiras são mostrados nas tabelas que seguem. Pode-se notar a variação nas concentrações dos gases produzidos na queima.

Tabela 11. Valores de concentrações, em g/L, de SO₃, volumes recolhidos para análise, pressão, umidade e temperaturas do ponto de orvalho.

MEDIDAS	mar/00	set/00	jan/01	jul/01	jul/02
CSO3 (1)	89,84	62,15	62,55	35,23	20,38
CSO3 (2)	105,29	82,69	57,78	32,11	24,85
CSO3 (3)	54,37	48,70	62,83	42,84	28,72
CSO3 (média)	83,17	64,51	61,05	36,73	24,65
Volume m3 (1)	1,1008	1,1968	1,1761	1,3456	1,1231
Volume m3 (2)	1,1023	1,2058	1,1742	1,3746	1,1181
Volume m3 (3)	1,1725	1,1245	1,2098	1,3356	1,0246
Volume m3 (média)	1,1252	1,1757	1,1867	1,3519	1,09
Volume l	1125,20	1175,7	1186,7	1351,93	1088,6
Pressão (mmHg)	760	760	760	760	760
Umidade	0,1114	0,0896	0,0932	0,0884	0,1366
T orvalho (oC)	147,96	143,25	143,06	137,38	137,87

MEDIDAS	mar/00	set/00	jan/01	jul/02	jul/01
CSO3 (medida1)	97,90	45,10	44,72	87,07	41,33
CSO3 (medida2)	103,96	50,57	48,19	80,50	46,05
CSO3 (medida3)	81,90	39,24	39,98	100,18	59,32
CSO3 (média)	94,59	44,97	44,30	89,25	48,90
Volume m3 (1)	1,0770	1,1056	1,1514	1,2766	1,0481
Volume m3 (2)	1,1321	1,0990	1,2382	1,2184	1,0471
Volume m3 (3)	1,0280	1,1247	1,2470	1,2646	1,0885
Volume m3 (média)	1,0790	1,1056	1,1556	1,2532	1,0423
Volume (l)	1079,0	11056,7	11556,6	12532,2	10423,3
Pressão (mmHg)	760	760	760	760	760
Umidade	0,1706	0,1097	0,0757	0,0529	0,1076
T orvalho	153,37	141,55	137,75	141,73	142,20

Tabela 12 – Valores de concentrações em % volume de CO₂, nitrogênio, oxigênio e CO.

CORRENTE-AGUA									
GAS DE REFINARIA									
	nr amo	cliente	finalidade	local	tipo	data	exec	nr cert	gpl
	633125	U-1320	ACO	UP - P32_S1201	LINHA	20/07/2005 06:30	230		G L
	ensaio		valor						
		CO2	6,44 % volume						
		NITROGENIO	83,88 % volume						
		OXIGENIO	9,68 % volume						
		CO	<0,01 % volume						
	633126	U-1320	ACO	UP - P32_S1202	LINHA	20/07/2005 06:30	230		G L
	ensaio		valor						
		CO2	6,81 % volume						
		NITROGENIO	84,42 % volume						
		OXIGENIO	8,77 % volume						
		CO	<0,01 % volume						
	633373	U-1320	ACO	UP - P32_CO5001	LINHA	21/07/2005 06:30	230		G L
	633375	U-1320	ACO	UP - P32_S1202	LINHA	21/07/2005 06:30	230		G L

	634410	U-1320	ACO	UP - P32_S1201	LINHA	26/07/2005 06:30	230	G	L
	ensaio		valor						
	CO2	6,39 % volume							
	NITROGENIO	83,52% volume							
	OXIGENIO	10,09% volume							
	CO	<0,01% volume							
	634411	U-1320	ACO	UP - P32_S1202	LINHA	26/07/2005 06:30	230	G	L
	ensaio		valor						
	CO2	7,88 % volume							
	NITROGENIO	84,89% volume							
	OXIGENIO	7,23 % volume							
	CO	<0,01% volume							
	634412	U-1320	ACO	UP - P32_S1205	LINHA	26/07/2005 06:30	230	G	L
	ensaio		valor						
	CO2	0,21 % volume							
	NITROGENIO	78,90% volume							
	OXIGENIO	20,89% volume							
	CO	<0,01% volume							

	nr amos	cliente	finalidade	local	tipo	data	exec	nr cert	gpl
	634409	U-2200	ACO	UP - P20_SG2002	LINHA	26/07/2005 06:30	230		G L
	ensaio		valor						
	CO2	7,76 % volume							
	NITROGENIO	84,25% volume							
	OXIGENIO	7,94 % volume							
	CO	0,02 % volume							
	METANO	0,03 % volume							
	634621	U-2200	ACO	UP - P20_SG2002	LINHA	27/07/2005 06:30	230		G L
	ensaio		valor						
	CO2	7,73 % volume							
	NITROGENIO	84,18% volume							
	OXIGENIO	8,09 % volume							
	CO	<0,01% volume							

	633127	U-2200	ACO	UP - P20_SG2002	LINHA	20/07/2005 06:30	230	G	L
	633372	U-2200	ACO	UP - P20_SG2002	LINHA	21/07/2005 06:30	230	G	L
	ensaio		valor						
	CO2	7,52 % volume							
	NITROGENIO	83,90 % volume							
	OXIGENIO	8,58 % volume							
	CO	<0,01% volume							
	633562	U-2200	ACO	UP - P20_SG2001	LINHA	22/07/2005 06:30	230	G	L
	ensaio		valor						
	CO2	9,87 % volume							
	NITROGENIO	86,50 % volume							
	OXIGENIO	3,63 % volume							
	CO	<0,01% volume							
	633584	U-2200	ACO	UP - P20_SG2002	LINHA	22/07/2005 06:30	230	G	L

Os corpos de prova permaneceram sob estas condições por dois períodos de tempo, que foram determinados de acordo com a programação das paradas da caldeira. O primeiro de 22 meses e outro de 31 meses. Os revestimentos usados foram:

- Silicato de potássio + Nb₂O₅
- Etil silicato + Nb₂O₅

Não foram preparados corpos de prova com a tinta à base de silicone, pois nesta fase do andamento da tese, esta tinta ainda não havia sido formulada.

Foram ensaiados, ainda, corpos de prova em aço carbono sem revestimento. Os corpos de prova foram preparados com as medidas: 15,0 x 9,0 x 0,3 cm.

A seguir são mostradas fotografias da caldeira e do duto, onde foram fixados os corpos de prova.



a)



b)

Figura 3.6 – a) caldeira; b) duto de gases, mostrando os detalhes da corrosão na parede externa.

A seguir é mostrado um resumo dos revestimentos utilizados e dos ensaios realizados.

Tabela 13 – Revestimentos utilizados e ensaios realizados.

Resina	Pigmento	Espessura média (µm)	Ensaio (nº de CP's)		
			Forno	Autoclave	Campo
Silicato inorgânico (Si)	Nb	104	3	—	8
Silicato de Etila (SiEt)	Nb	125	3	3	8
	Zn	82	3	3	—
Silicone (Sili)	Nb	110	3	3	—
	Al	31	3	3	—
Sem revestimento	—	—	—	3	4

3.3.Caracterização dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram fotografados antes e após os ensaios. Foram realizadas micrografias em microscópio eletrônico de varredura para caracterização do revestimento aplicado e, ainda, análises de EDS, no mesmo equipamento, de modo a identificar elementos presentes no revestimento e no metal.

CAPÍTULO 4

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na realização dos ensaios, assim como os resultados de caracterização dos corpos-de-prova antes e após a execução dos mesmos.

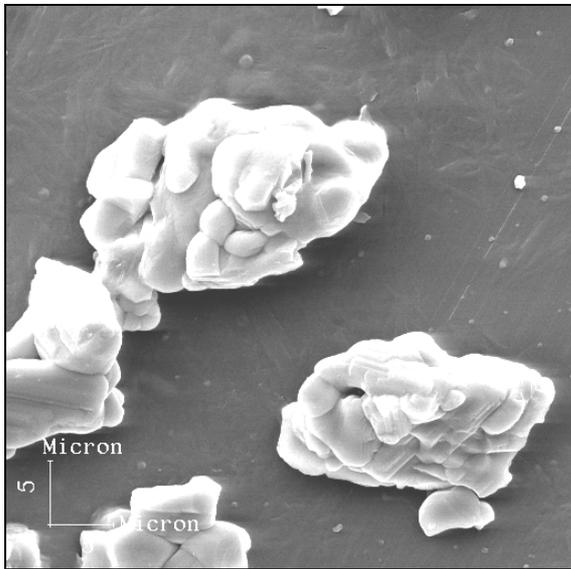
No primeiro momento, são mostradas micrografias do pó do óxido de nióbio (Nb_2O_5) e os resultados da análise granulométrica.

4.1. Caracterização do óxido de nióbio

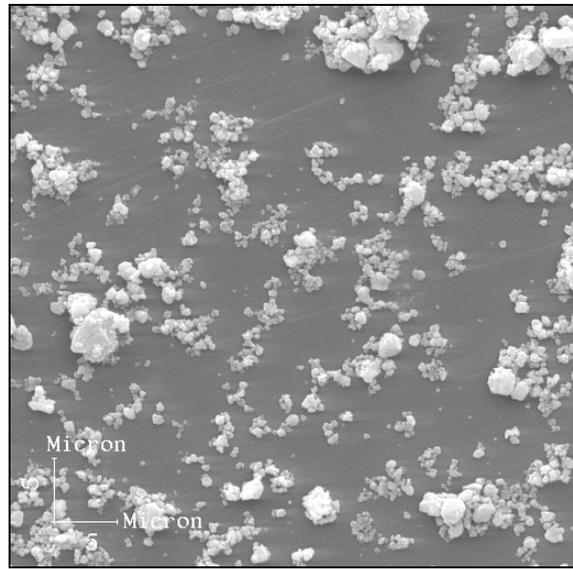
A seguir são mostradas as análises feitas em microscópio eletrônico de varredura do pó de óxido de nióbio utilizado na preparação das tintas neste trabalho formuladas, figura 4.1. assim como sua análise granulométrica e morfológica, figura 4.2. A análise granulométrica foi feita após a passagem do pó por peneira de 400 mesh.

A figura 4.1 mostra que as partículas de óxido de nióbio se aglomeram e possuem tamanhos bem diferenciados. Em a) e b) pode-se notar a presença de partículas maiores, na faixa de 10 μm de diâmetro e, em c) e d) são apresentadas aglomerações de partículas com diâmetros menores que 1 μm .

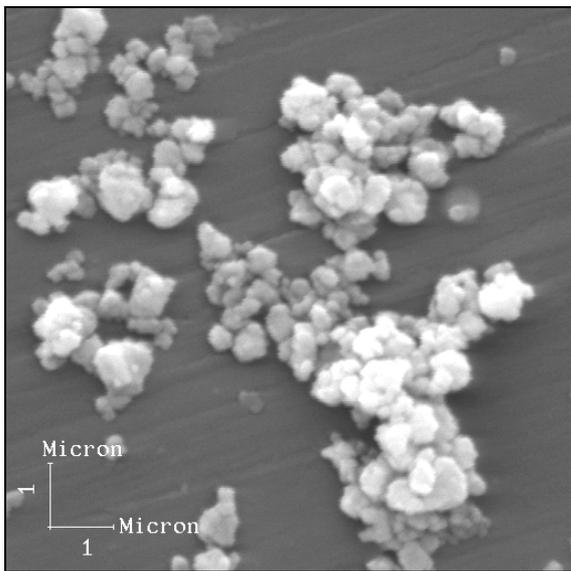
A figura 4.2 apresenta os resultados da distribuição granulométrica que corroboram com as análises em MEV discutidas anteriormente. São apresentadas duas faixas de tamanhos médios de partícula. A primeira mostra a maior faixa no valor médio de 12,74 μm e a outra no valor de 0,44 μm , caracterizando a média de tamanho de partícula da menor faixa.



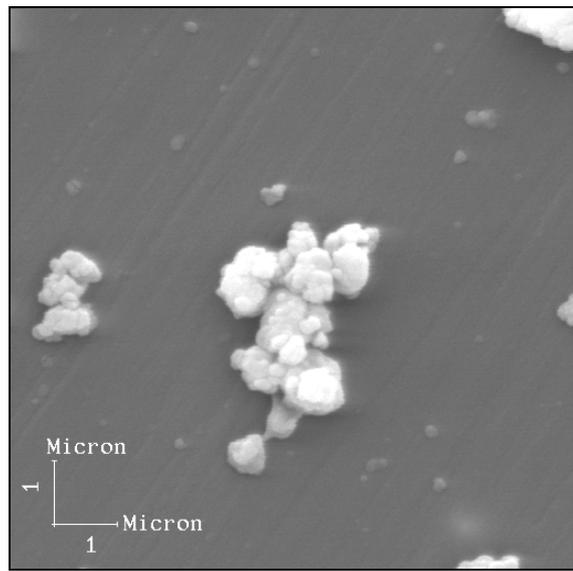
a)



b)



c)



d)

Figura 4.1 - Micrografias do pó de Nb₂O₅.

Result: Analysis Table							
ID: 400-rep		Run No: 42		Measured: -7088/1/-15170 05:08			
File: HELGA		Rec. No: 15		Analysed: -7088/1/-15170 05:08			
Path: C:\SIZERMP\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: Internal			Measured Beam Obscuration: 9.3 %				
Presentation: 50HD			Analysis: Multimodal		Residual: 2.012 %		
Modifications: None							
Conc. = 0.0068 %\vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A= 2.8743 m ² /g			
Distribution: \volume		D[4, 3] = 14.10 um		D[3, 2] = 2.09 um			
D(v, 0.1) = 0.44 um		D(v, 0.5) = 12.74 um		D(v, 0.9) = 27.86 um			
Span = 2.153E+00		Uniformity = 6.685E-01					
Size (um)	\volume Under%	Size (um)	\volume Under%	Size (um)	\volume Under%	Size (um)	\volume Under%
0.05	0.00	0.58	17.33	6.63	26.90	76.32	100.00
0.06	0.00	0.67	17.35	7.72	30.44	88.91	100.00
0.07	0.00	0.78	17.35	9.00	35.15	103.58	100.00
0.08	0.00	0.91	17.35	10.48	41.15	120.67	100.00
0.09	0.00	1.06	17.35	12.21	48.03	140.58	100.00
0.11	0.00	1.24	17.35	14.22	55.20	163.77	100.00
0.13	0.00	1.44	17.35	16.57	62.56	190.80	100.00
0.15	0.00	1.68	17.35	19.31	70.44	222.28	100.00
0.17	0.00	1.95	17.35	22.49	79.14	258.95	100.00
0.20	0.00	2.28	17.51	26.20	87.27	301.68	100.00
0.23	0.00	2.65	17.74	30.53	93.33	351.46	100.00
0.27	0.00	3.09	18.15	35.56	96.82	409.45	100.00
0.31	0.01	3.60	18.91	41.43	98.37	477.01	100.00
0.36	0.83	4.19	20.19	48.27	99.09	555.71	100.00
0.42	8.25	4.88	21.95	56.23	99.61		
0.49	16.27	5.69	24.15	65.51	100.00		

a)

Figura 4.2 - Análises granulométricas do óxido de nióbio.

Na verificação da resistência dos revestimentos estudados tanto em relação à temperatura, quanto em relação à presença de compostos agressivos, principalmente os de enxofre, três ensaios foram realizados, já descritos anteriormente nos itens **3.2.1.1**; **3.2.1.2** e **3.2.2**. Os resultados obtidos em tais ensaios são mostrados através da análise visual dos corpos-de-prova (fotografias antes e após os ensaios), verificação da integridade dos filmes e morfologia dos mesmos através de análise em microscópio eletrônico de varredura da seção transversal dos corpos-de-prova e, ainda, análise da composição química da interface metal/revestimento. A análise química permite a verificação da formação de eventuais produtos de corrosão que estejam presentes nesta interface.

4.2. Corpos-de-prova antes dos ensaios

4.2.1 Caracterização macroscópica

O primeiro ensaio a ser realizado foi o de campo. Para o mesmo foram preparados corpos-de-prova revestidos com tinta a base de silicato inorgânico e tinta a base de silicato de etila, ambas pigmentadas com óxido de nióbio. Neste estágio, ainda não havia sido formulada a tinta à base de silicone, também pigmentada com óxido de nióbio. Sendo assim, não houve a possibilidade de ensaio em campo de corpos-de-prova preparados com esta resina e nem de corpos-de-prova revestidos com tintas comerciais a base das resinas utilizadas no presente trabalho, ou seja, silicato de etila, silicato inorgânico e silicone. Junta-se a isto, o fato de que o local onde os corpos-de-prova foram fixados – o PAF – não permite qualquer possibilidade de retirada ou fixação de corpos-de-prova durante seu funcionamento. Isto acontece apenas no momento em que a caldeira pára de operar, ou através de paradas programadas, que podem acontecer em períodos de dois anos ou mais, para manutenção e reparo de equipamentos, ou ainda, através de parada não programada, quando acontece algum tipo de quebra ou falha nestes equipamentos. No decorrer da tese, não houve outra oportunidade para a colocação de corpos-de-prova no PAF, pois a parada programada aconteceu próxima ao final do trabalho, onde foi realizada apenas a retirada dos corpos de prova já ensaiados.

A seguir são mostradas as fotografias dos corpos-de-prova revestidos antes dos ensaios em forno (figura 4.3) e em campo (figura 4.4):

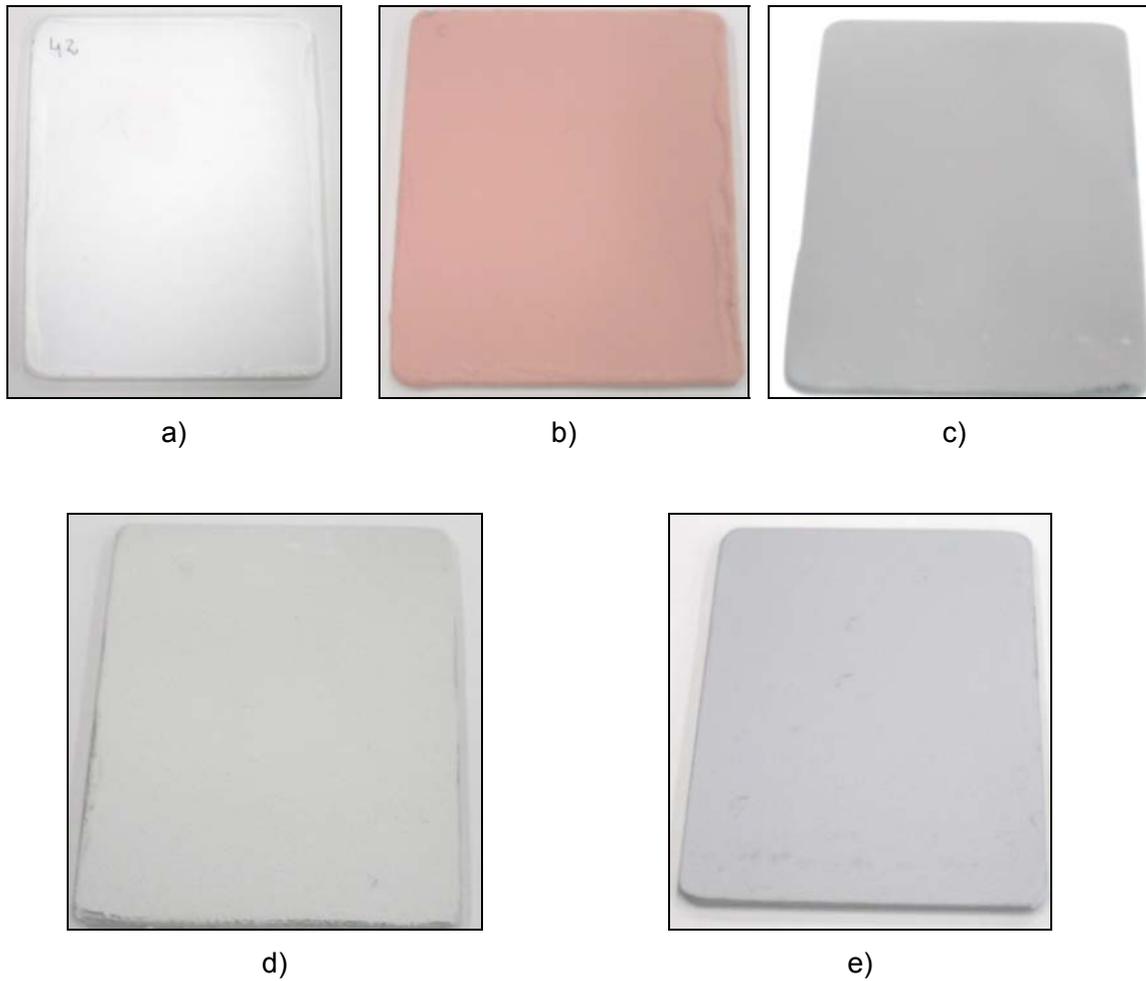
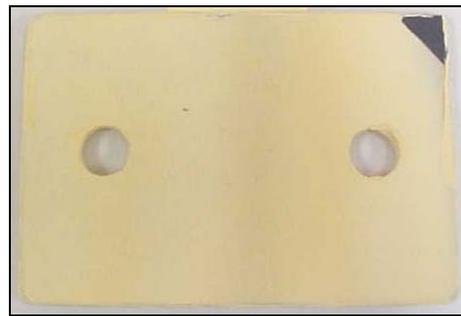


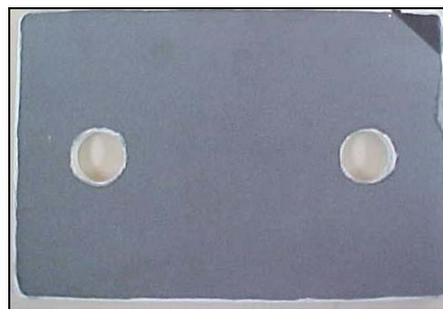
Figura 4.3 – Corpos-de-prova, preparados para ensaio em forno, revestidos com a) tinta à base de resina de silicato de potássio pigmentada com Nb_2O_5 (SiNb); b) tinta à base de resina de silicato de etila pigmentada com Nb_2O_5 (SiEtNb); c) tinta à base de resina de silicato de etila e pigmentada com zinco metálico (SiEtZn); d) tinta à base de resina de silicone pigmentada com Nb_2O_5 (SiliNb) e e) tinta à base de resina de silicone pigmentada com alumínio (SiliAl).



a)



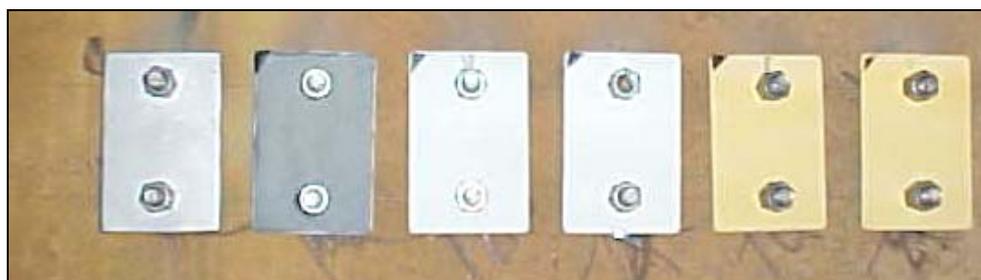
b)



c)



d)

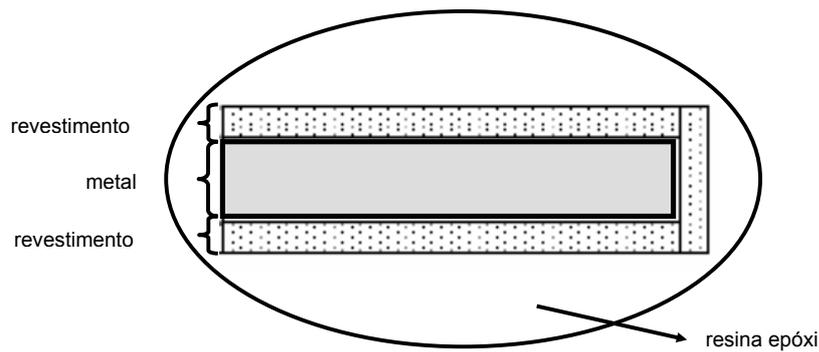


e)

Figura 4.4 – Corpos-de-prova, preparados para ensaio em campo, revestidos com: a) SiNb; b) SiEtNb; c) sem revestimento; d) aspecto dos corpos de prova fixados no duto de gás frio e e) aspecto dos corpos de prova fixados no duto de gás quente.

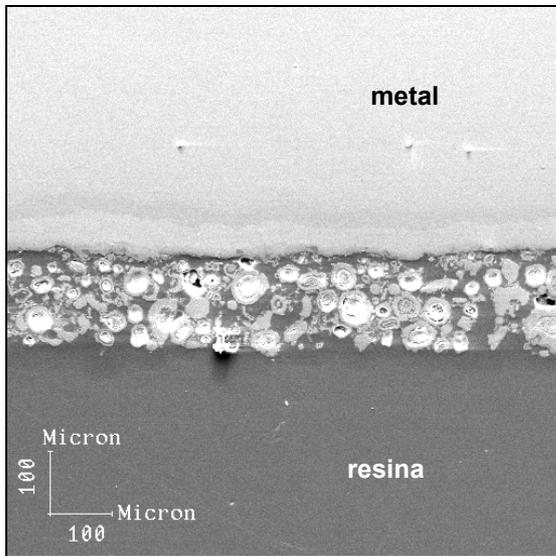
4.2.2. Caracterização microscópica

Para avaliação da morfologia dos revestimentos, fez-se análise em microscópio eletrônico de varredura, da seção transversal dos corpos-de-prova. A seguir é mostrada uma representação esquemática da seção transversal dos corpos-de-prova após embutimento em resina epóxi:

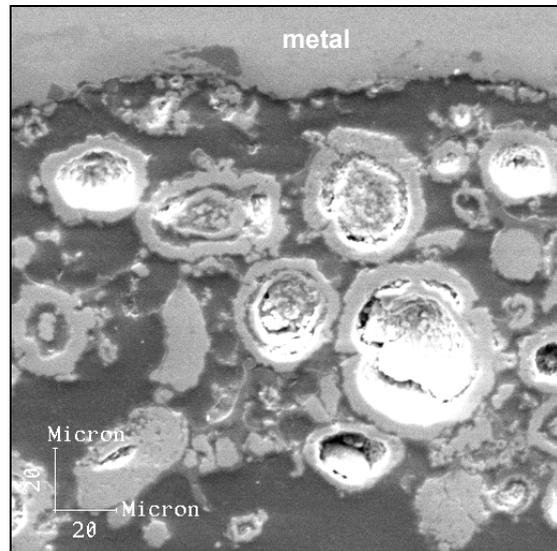


As análises em MEV são apresentadas em seguida, mostrando a morfologia da interface metal/revestimento dos corpos-de-prova antes dos ensaios.

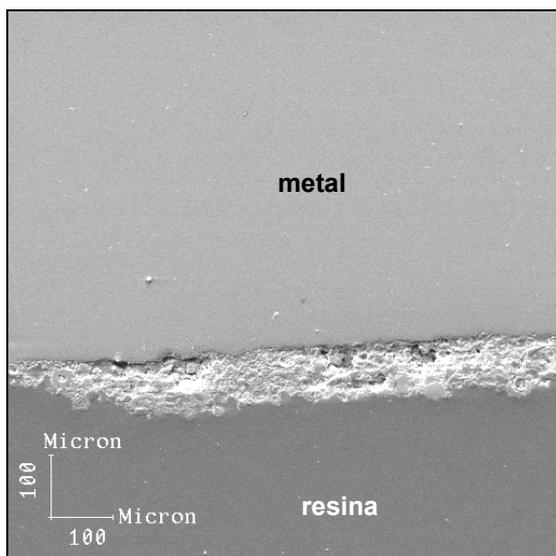
De acordo com a figura 4.5, pode-se notar a grande quantidade de partículas sólidas de Nb_2O_5 , distribuídas de maneira uniforme por toda a extensão dos revestimentos de SiNb em a) e b) de SiEtNb em c) e d). Pode-se observar, também, a presença de alguns poros em a) e b), porém estes não se apresentam interligados e nem tampouco apresentam caminhos interligando o metal ao meio. As interfaces apresentadas em c) e d) também apresentam poros, mas estes com características de arrancamento do revestimento, quando da preparação dos corpos de prova para este tipo de análise, muito provavelmente durante a etapa de corte.



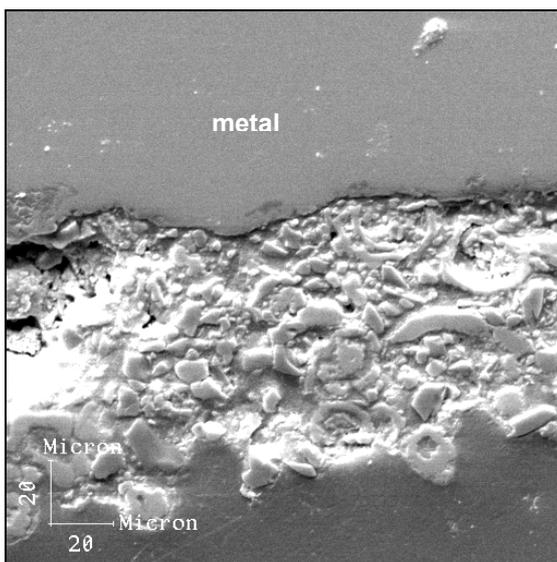
a)



b)



c)



d)

Figura 4.5 – Seção transversal dos corpos-de-prova, analisados em MEV, antes dos ensaios: a) e b) SiNb; c) e d) SiEtNb.

4.3. Ensaio em laboratório

4.3.1. Ensaio em forno

Como descrito anteriormente, os corpos-de-prova ensaiados em forno permaneceram durante 24 horas em cada patamar de temperatura, começando em 200°C e chegando à 500°C. Este ensaio foi realizado com o intuito de se verificar a resistência tanto das resinas utilizadas, quanto do pigmento de Nb₂O₅, ao aquecimento prolongado, assim como, eventuais efeitos das resinas sobre o pigmento e vice-versa. Para avaliar tais efeitos, também foram preparados corpos-de-prova revestidos com as tintas comerciais* de tais resinas, estes pigmentados com zinco e alumínio. Assim, pôde-se fazer um estudo comparativo do desempenho das resinas com diferentes pigmentos e da tinta como um todo.

A seguir são mostradas as fotografias dos corpos-de-prova revestidos após o ensaio de forno.

Com exceção do corpo-de-prova revestido com resina a base de silicato inorgânico, SiNb, mostrado na figura 4.6 a) e b), todos obtiveram desempenho satisfatório tanto em relação as resinas, quanto em relação à mistura resina/pigmento; como pode ser observado na figura 4.6 c), d) e) e f). Os filmes permaneceram íntegros, sem a presença de falhas ou pontos de corrosão ou descascamento. O corpo-de-prova revestido com SiNb, apresentou, por sua vez, descascamento do filme em toda sua superfície. Vale ressaltar que este descascamento ocorreu após o resfriamento dos corpos de prova e que durante o aquecimento o filme permaneceu íntegro. Este mesmo revestimento foi utilizado, então, em ensaios em temperaturas mais baixas (até 100°C), em estufa, durante 24 horas. Nesta ocasião não apresentou este tipo de falha, sendo seu desempenho satisfatório. Devido a este comportamento, esta tinta não foi utilizada nos ensaios em autoclave, pois não obteve desempenho satisfatório quanto à resistência a exposição em temperaturas elevadas.

* As tintas comerciais utilizadas no presente trabalho são oriundas da fábrica de tintas *International, Akzo Nobel*. A colaboração da *International*, através da figura do Eng. Francisco Ganem, foi de fundamental



a) SiNb



b) SiNb

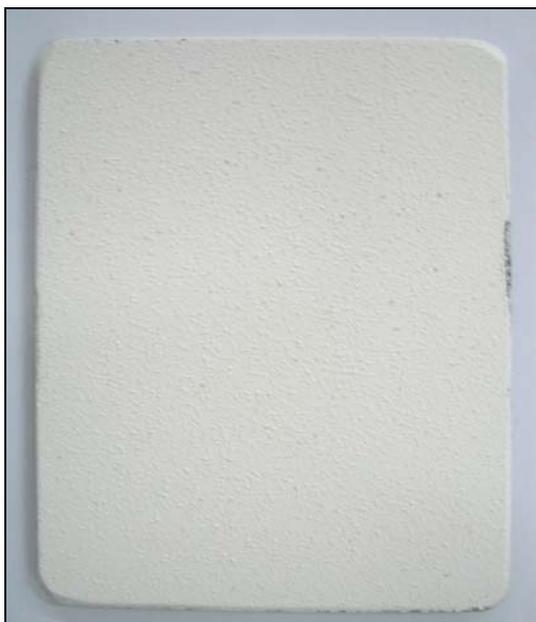


c) SiEtNb



d) SiEtZn

importância na realização deste estudo, tanto na etapa preparação e formulação das tintas pigmentadas com Nb_2O_5 , quanto na preparação dos corpos de prova.



e) SiliNb



f) SiliAl

Figura 4.6 – Corpos-de-prova revestidos com: a) e b) SiNb; c) SiEtNb; d) SiEtZn; e) SiliNb e f) SiliAl.

4.3.2. Ensaio em autoclave

O aspecto visual dos corpos-de-prova antes do ensaio em autoclave, é mostrado na seguir (figura 4.7):

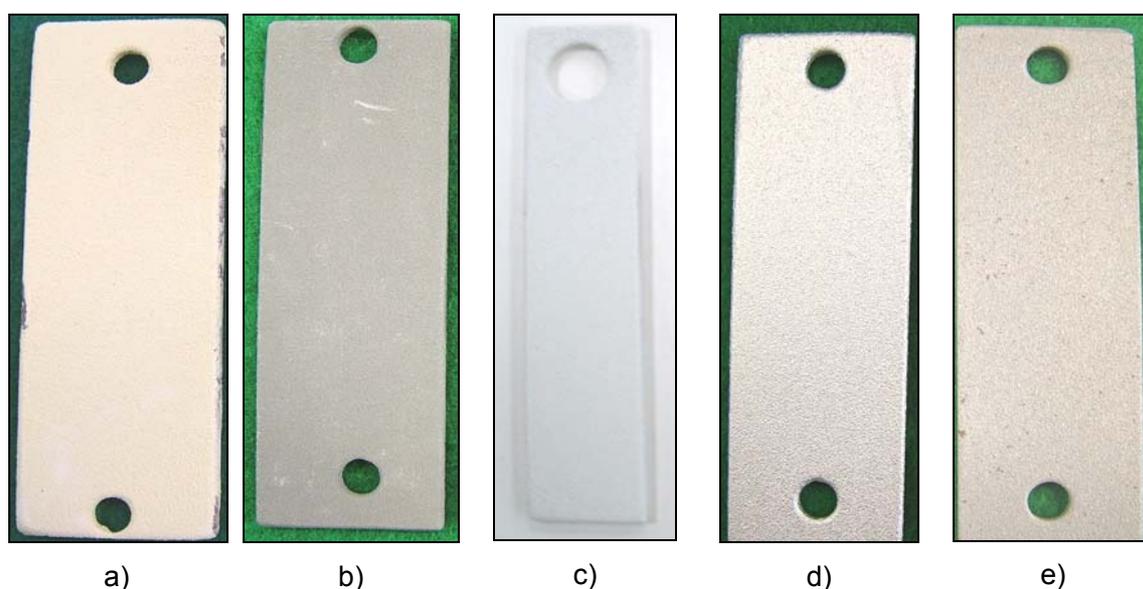


Figura 4.7 – Corpos-de-prova revestidos com: a) SiEtNb; b) SiEtZn; c) SiLiNb; d) SiLiAl e e) sem revestimento, antes do ensaio em autoclave.

A seguir são mostradas as fotografias dos corpos-de-prova, figura 4.8, após o ensaio em autoclave e após a limpeza dos mesmos com acetona, uma vez que estes permaneceram em contato direto com petróleo cru durante a realização do ensaio:

O aspecto visual dos corpos-de-prova ensaiados em autoclave, mostra que os mesmos obtiveram um bom desempenho, pelo menos quanto a descascamentos, perda de aderência e pontos de corrosão, que pudessem ser observados a olho nu; com exceção do corpo de prova sem revestimento, ensaiado para efeito comparativo. Este corpo-de-prova apresentou corrosão generalizada de coloração marrom escura, indicando a provável presença de produtos de corrosão de enxofre. Fez-se necessária, então, uma avaliação mais detalhada dos revestimentos. Esta avaliação foi feita por meio de análise

em microscópio eletrônico de varredura, MEV, e mostra a interface metal/revestimento, tornando possível a observação de eventuais falhas de pequena extensão e/ou a formação de produtos de corrosão sob os filmes de tinta.

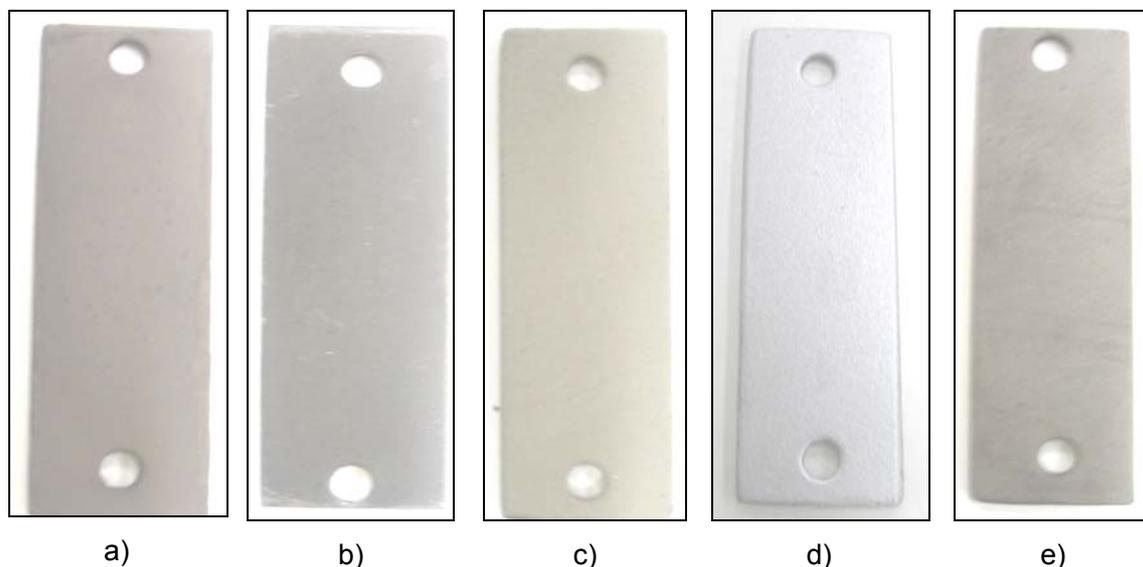


Figura 4.8 – Corpos-de-prova revestidos com: a) SiEtNb; b) SiEtZn; c) SiliNb; d) SiliAl e e) sem revestimento.

As análises em MEV são apresentadas a seguir, figura 4.9, mostrando a morfologia da interface metal/revestimento dos corpos-de-prova, após do ensaio.

A figura 4.9 a) e b), mostra a interface metal/revestimento do corpo-de-prova revestido com tinta à base de silicato de etila, pigmentada com óxido de nióbio. Pode-se observar que na região analisada, o filme de tinta encontra-se íntegro, apresentando pigmentos de Nb_2O_5 distribuídos de maneira uniforme por toda sua extensão. É observada, ainda, a presença de poros que, mantêm a característica de não estarem interligados e nem tampouco, de proporcionarem a comunicação da superfície metálica com o meio.

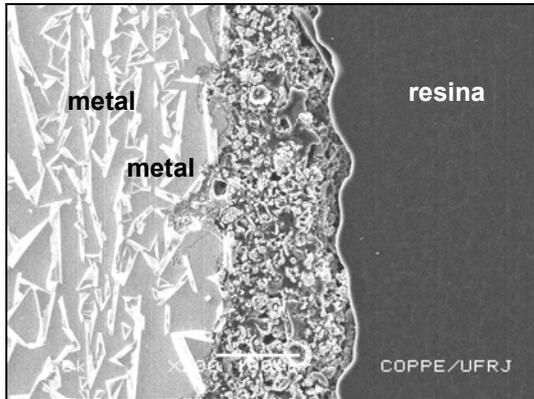
O filme formado pela tinta a base de silicato de etila pigmentada com zinco, não se distribuiu de maneira uniforme, apresentando regiões com diferentes espessuras.

Apresenta, também, grande quantidade de poros, uma vez que esta porosidade é uma característica intrínseca da resina e não do tipo de pigmento utilizado, como pode ser verificado na figura 4.9 c) e d). Portanto, a porosidade é observada em ambas as tintas à base de silicato de etila. No entanto, o filme formado pela resina pigmentada com zinco apresenta regiões de baixa espessura, o que juntamente com a presença de poros, torna possível a formação de canais de comunicação entre o meio externo e a superfície metálica. São observadas, ainda, as partículas esféricas de zinco metálico no filme de tinta. Tal morfologia impede que haja um maior preenchimento do filme pelas partículas de zinco.

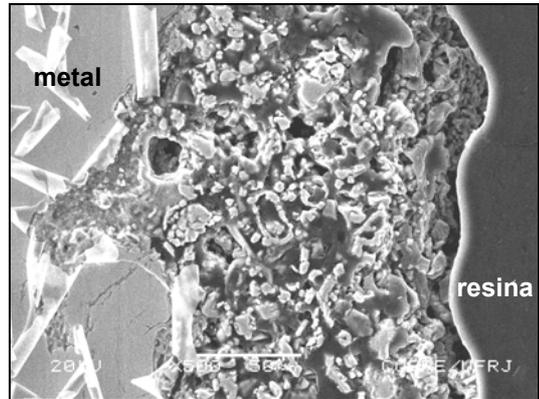
A interface metal/revestimento do corpo-de-prova revestido com tinta a base de silicone, pigmentada com Nb_2O_5 , pode ser observada na figura 4.9 e) e f). O filme de tinta apresenta-se uniforme. Porém é observado arrancamento de parte do revestimento, muito provavelmente na etapa do corte do corpo de prova. As partículas de Nb_2O_5 mais uma vez, apresentam-se uniformemente distribuídas por toda a região sob análise. Percebe-se uma região com tonalidade diferente sob a película de tinta, indicando a provável formação de algum composto sobre a superfície metálica. A identificação dos elementos químicos presentes foi feita através de análise por EDS e será mostrada adiante.

A figura 4.9 g) e h) mostra o aspecto da interface metal/revestimento de um corpo de prova revestido com a tinta comercial à base de silicone, pigmentada com alumínio metálico. Esta tinta é aplicada com baixas espessuras, dificultando sua visualização, uma vez que a camada de tinta pode ser facilmente removida na etapa de corte do corpo de prova. A região apresentada mostra que o filme não está distribuído de maneira uniforme e apresenta poros.

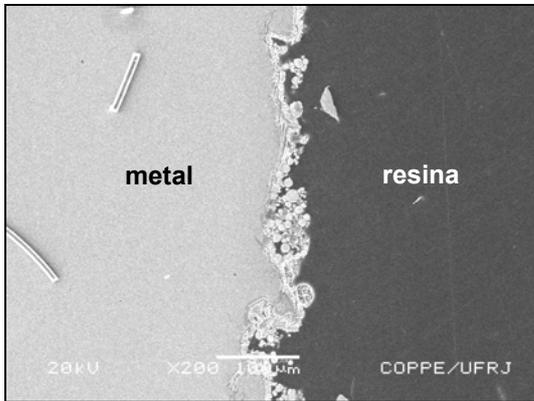
As micrografias i) e j) da figura 4.9 são referentes ao corpo-de-prova ensaiado sem revestimento. Observa-se a presença de uma camada de produto(s) de corrosão sobre a superfície metálica de aproximadamente $10\mu m$ de espessura. Os elementos que constituem esta camada foram identificados por meio de análise por EDS.



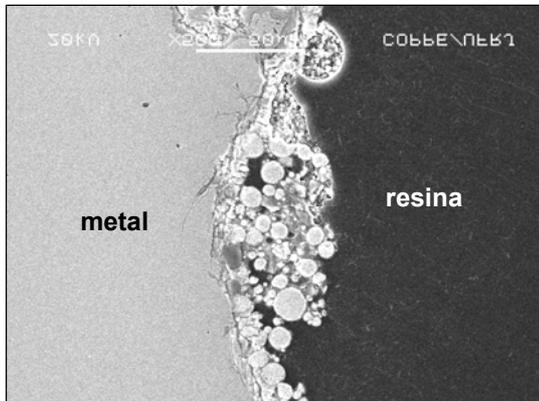
a) SiEtNb



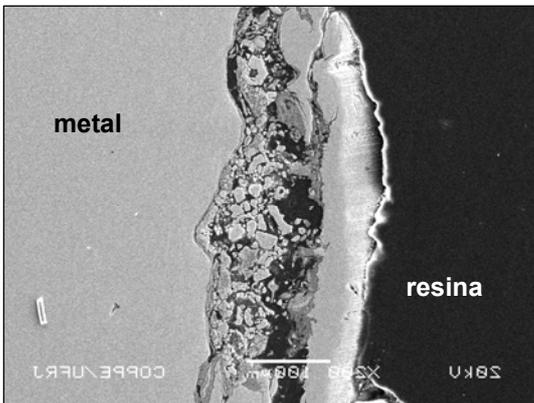
b) SiEtNb



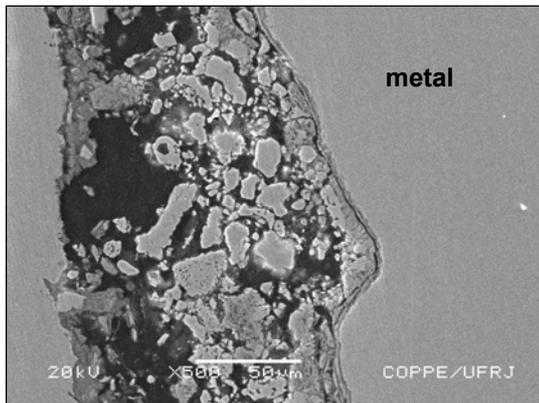
c) SiEtZn



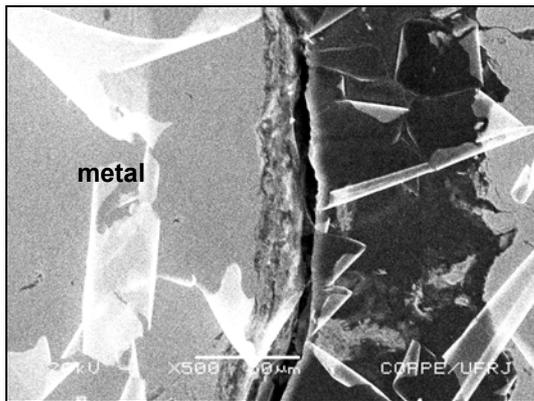
d) SiEtZn



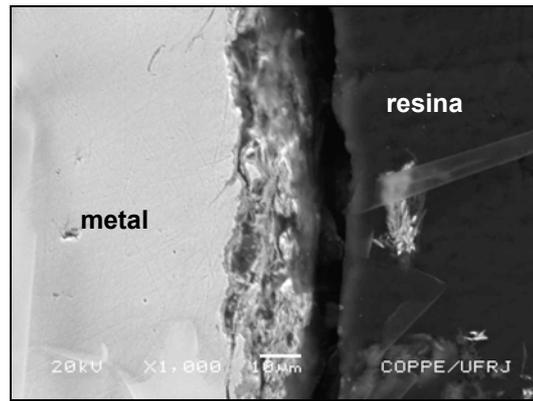
e) SiliNb



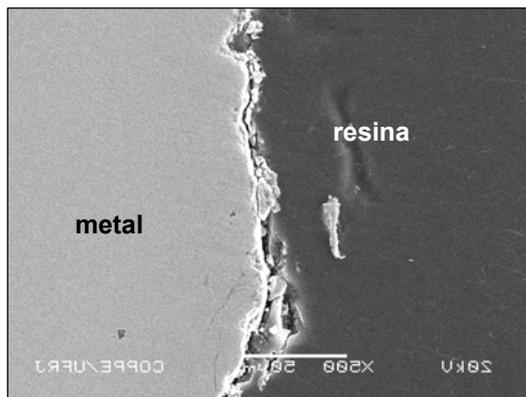
f) SiliNb



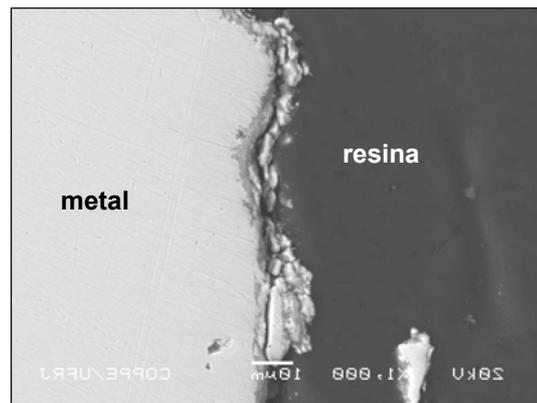
g) SiliAl



h) SiliAl



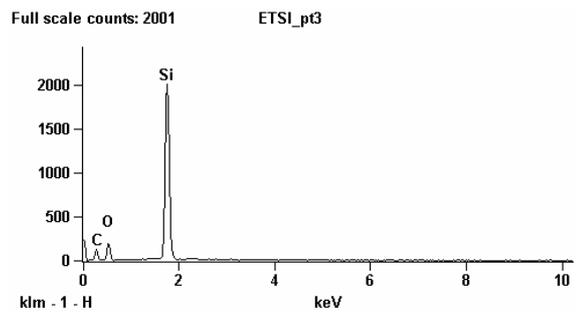
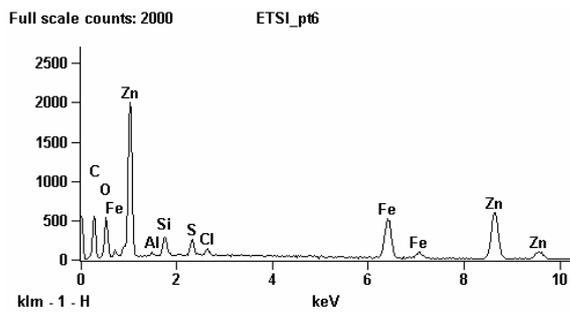
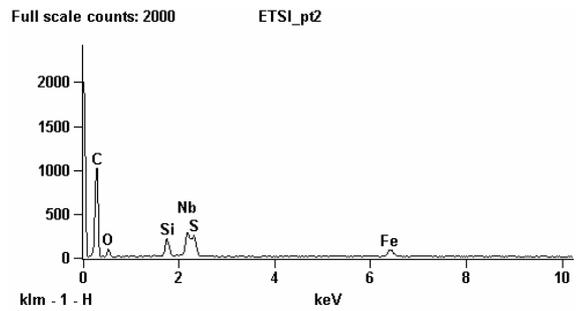
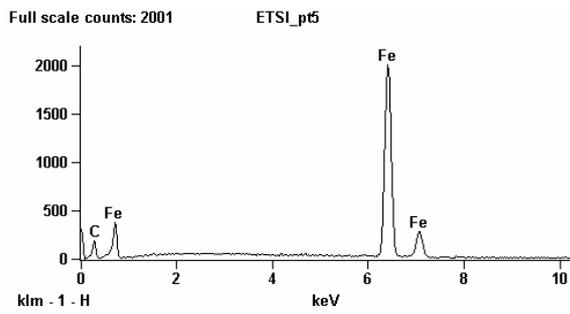
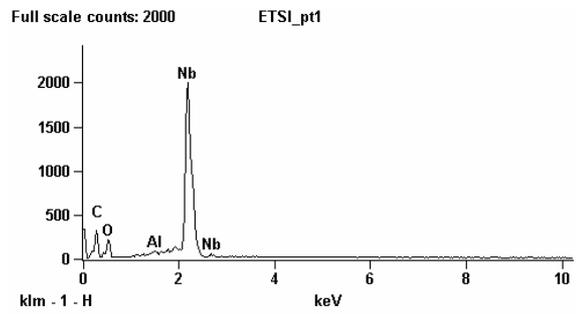
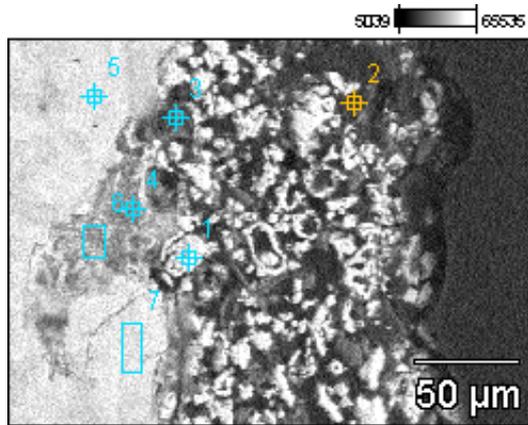
i) sem revestimento



j) sem revestimento

Figura 4.9 – Seção transversal dos corpos de prova, analisados em MEV, após ensaio em autoclave: a) e b) SiEtNb; c) e d) SiEtZn; e) e f) SiliNb; g) e h) SiliAl e i) e j) sem revestimento.

Uma vez que os corpos-de-prova foram expostos à presença de óleo bruto, fez-se necessária uma análise química dos mesmos, a fim de verificar se houve algum tipo de ataque à superfície metálica e/ou algum dano no revestimento. Esta análise foi feita por meio de EDS e os resultados são mostrados nas figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15.



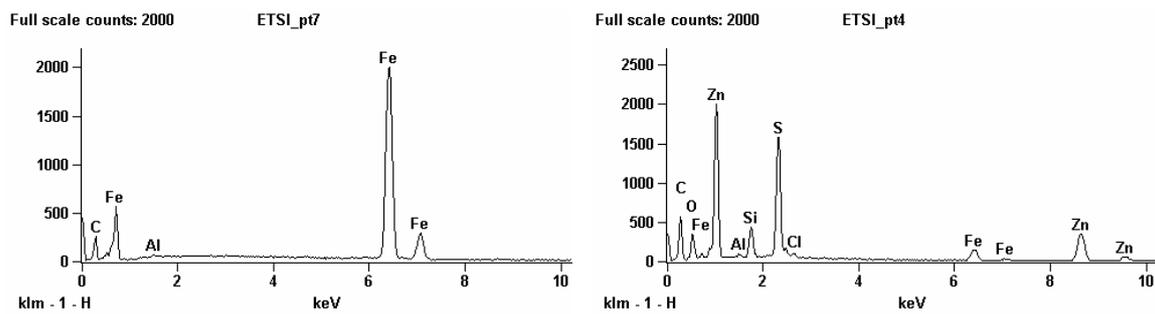


Figura 4.10 – Análises de EDS do corpos-de-prova SiEtNb ,após ensaio em autoclave.

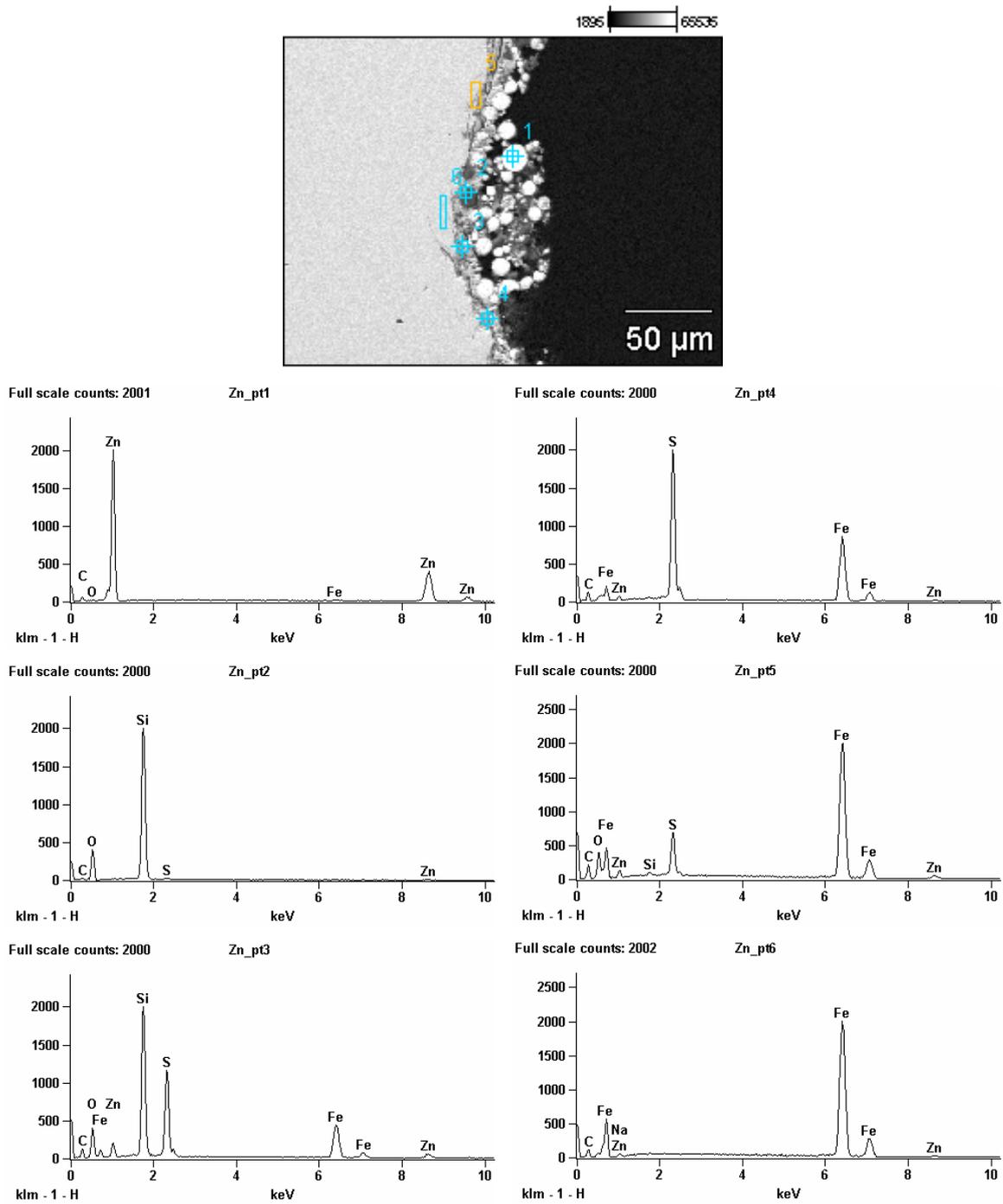


Figura 4.11 – Análises de EDS do corpos-de-prova SiEtZn ,após ensaio em autoclave

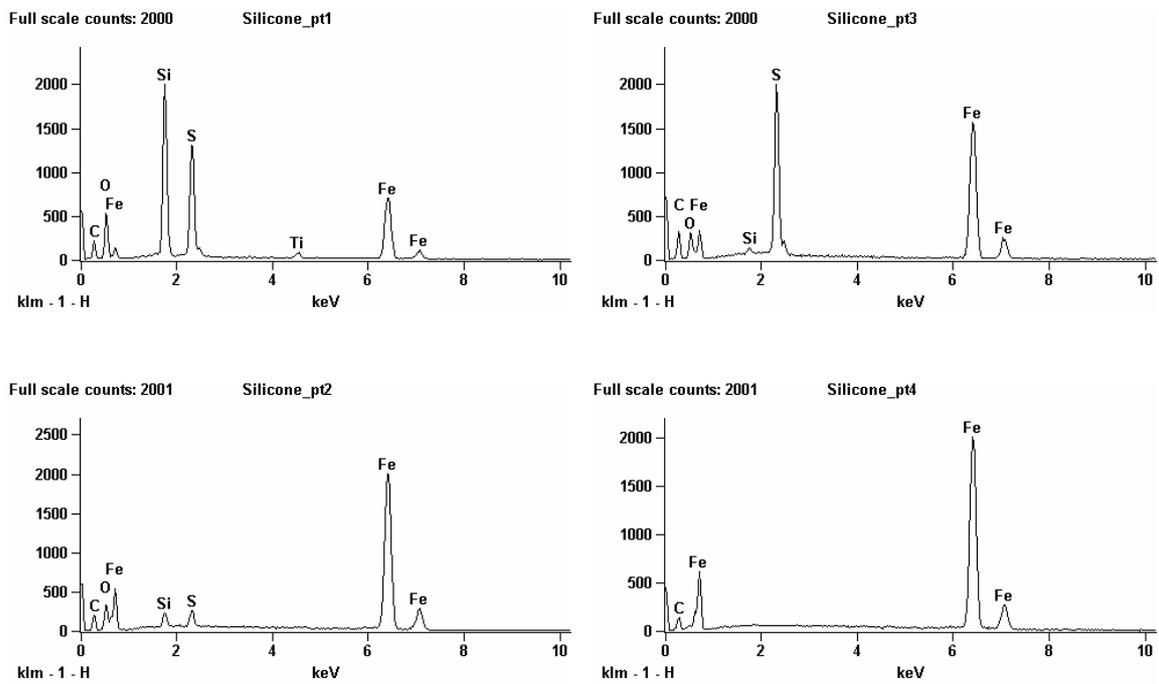
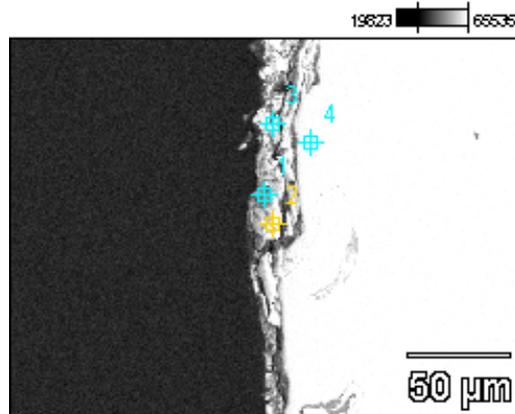


Figura 4.12 – Análises de EDS do corpos-de-prova SiliNb ,após ensaio em autoclave

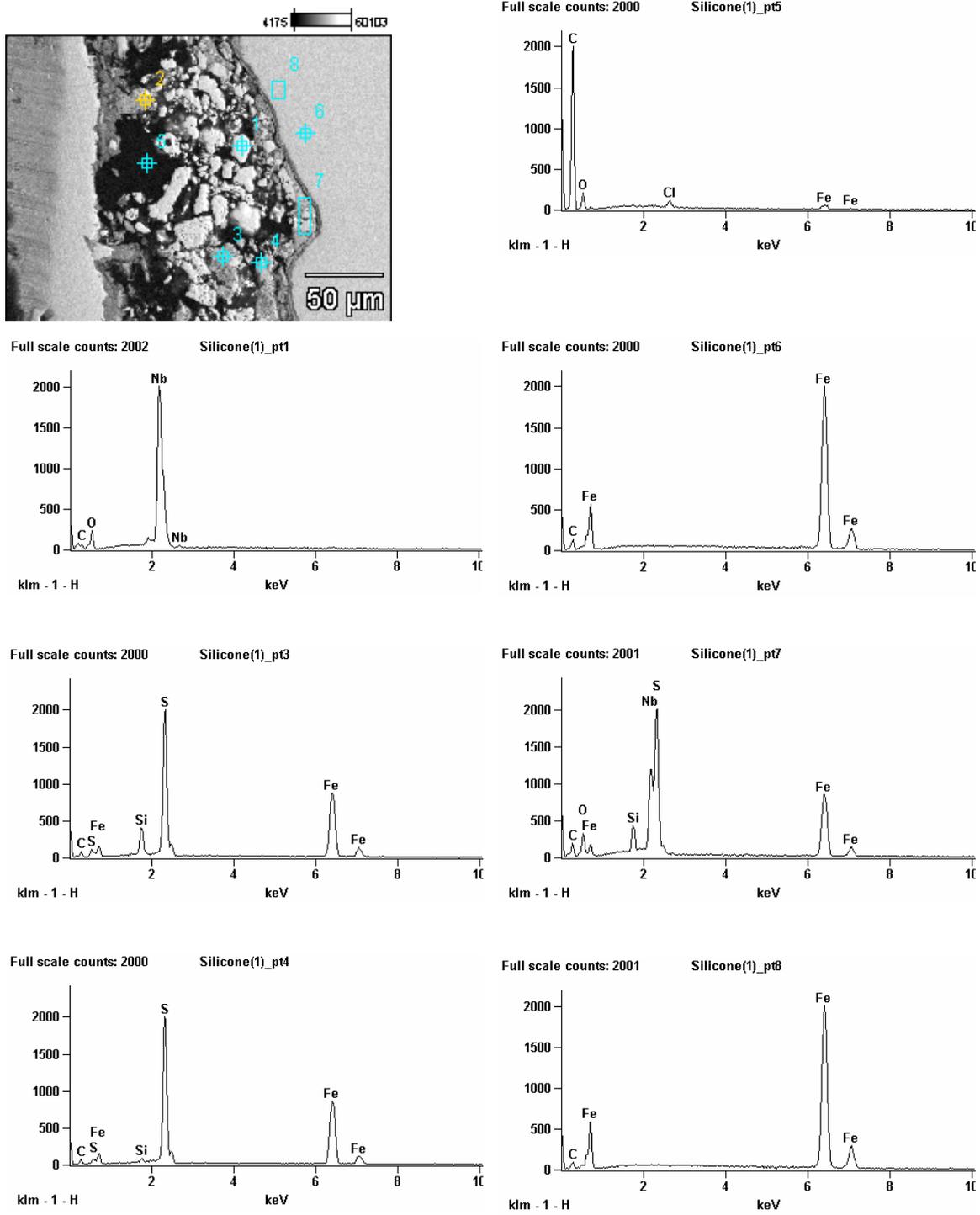


Figura 4.13 – Análises de EDS do corpos-de-prova SiInNb ,após ensaio em autoclave

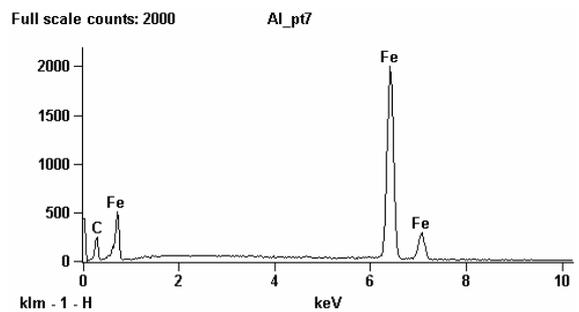
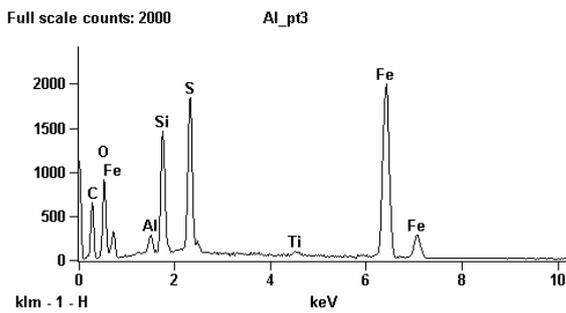
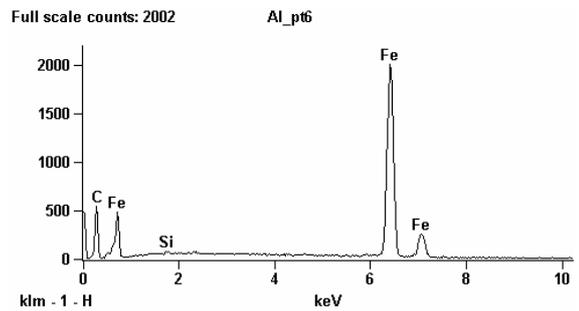
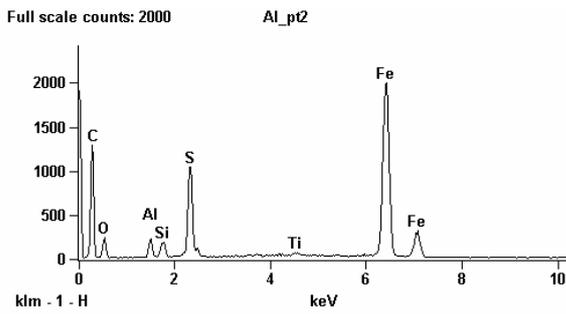
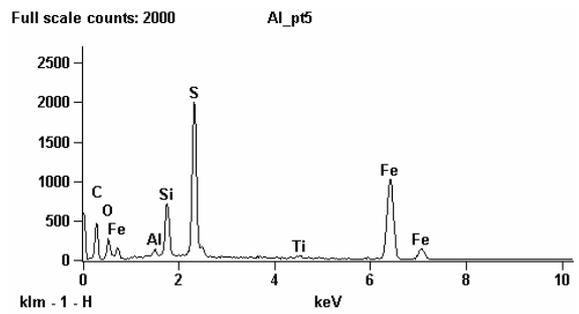
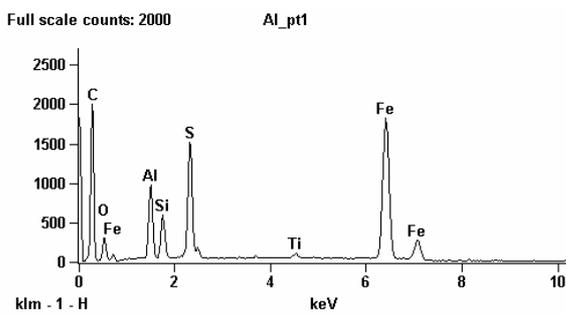
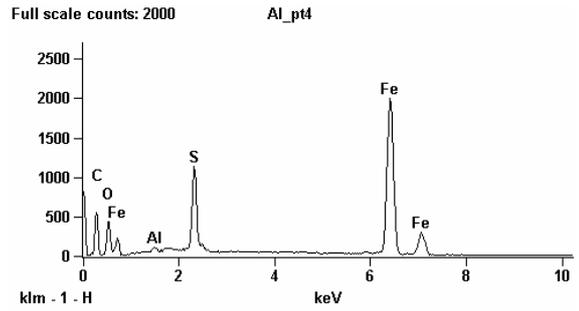
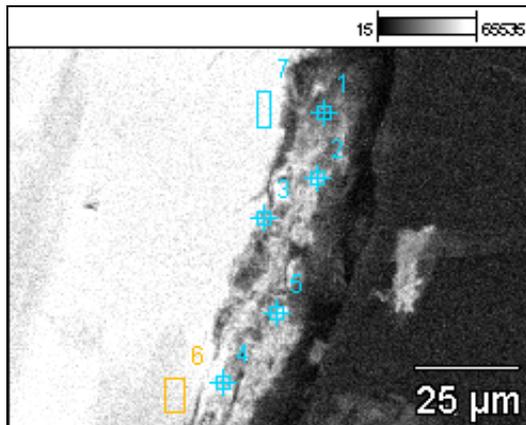


Figura 4.14 – Análises de EDS do corpos-de-prova SiliAl, após ensaio em autoclave

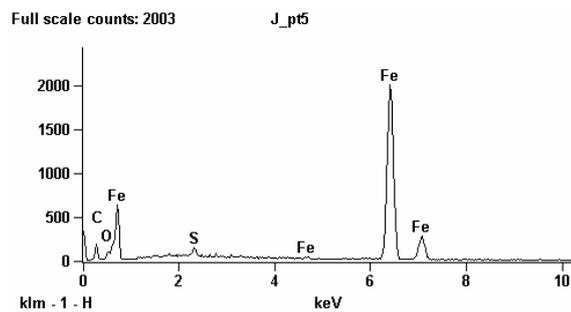
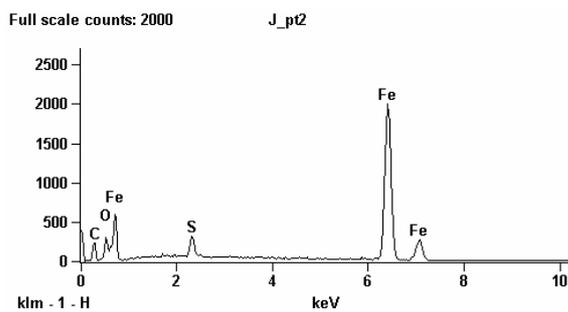
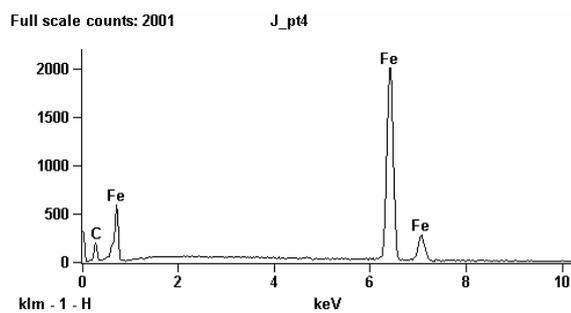
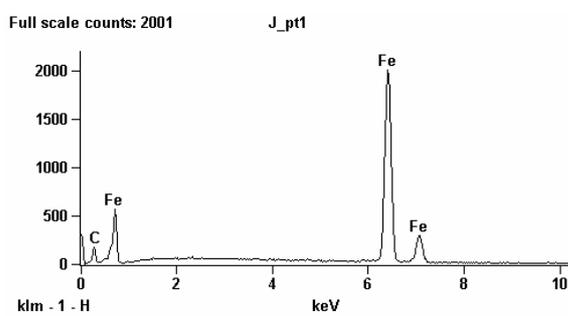
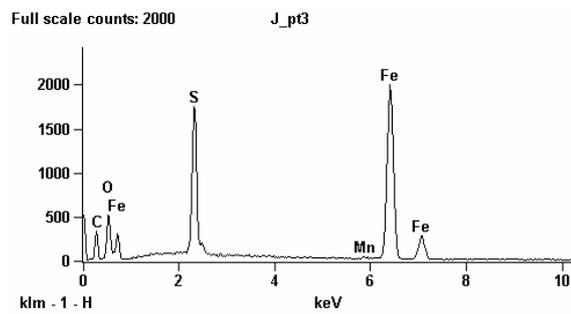
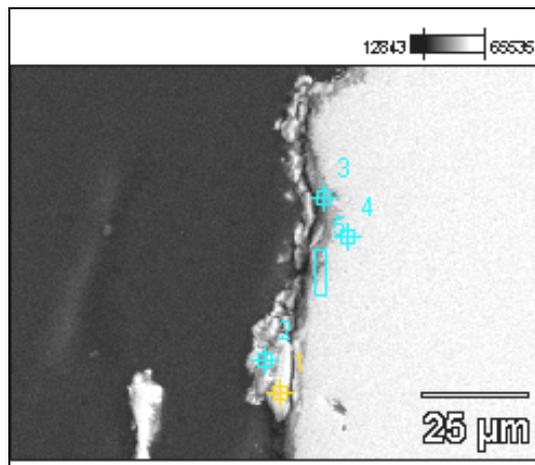


Figura 4.15 – Análises de EDS do corpos-de-prova SiliAl, após ensaio em autoclave

4.4. Ensaio de Campo

Como anteriormente mencionado, os ensaios de campo foram realizados em um pré aquecedor de forno. Os corpos-de-prova foram fixados em duas regiões: duto de gás frio e duto de gás quente, já caracterizadas no capítulo anterior. A primeira retirada dos corpos-de-prova aconteceu após 22 meses de exposição e o aspecto visual dos mesmos é mostrado na figura 4.16.

A figura 4.16 a) e b) mostra que houve perda de aderência do filme de SiNb, que foi removido da superfície do substrato metálico, durante o ensaio. Isto aconteceu tanto com os corpos de prova que foram ensaiados no duto de gás quente, quanto com aqueles ensaiados no duto de gás frio. Pode-se perceber, ainda, a formação de produtos de corrosão nestas superfícies, o que mostra que desempenho de tal revestimento não foi satisfatório. Já os filmes de SiEtNb, mantiveram-se íntegros, sem que apresentassem falhas ou pontos de corrosão, quando analisados a olho nu.



a)



b)

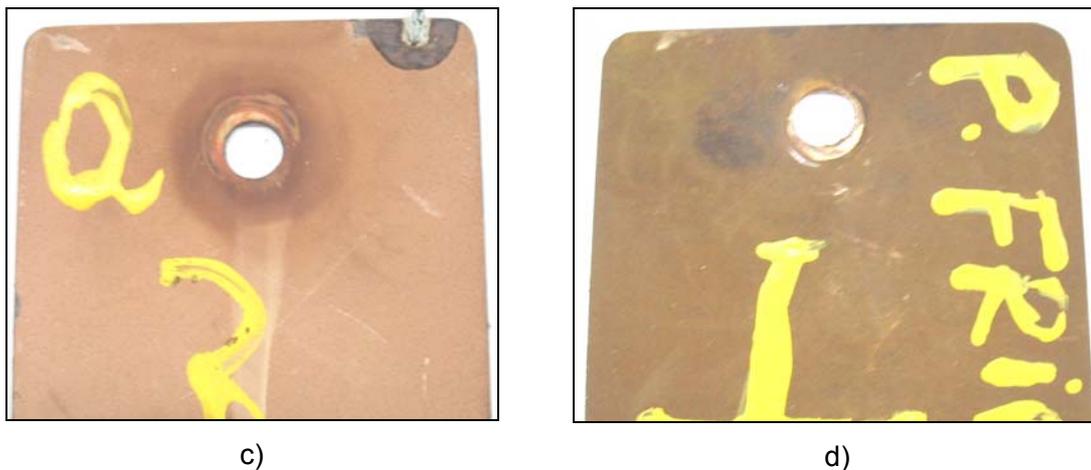


Figura 4.16 – Corpos-de-prova revestidos com: a) SiNb – lado quente; b) SiNb – lado frio; c) SiEtNb – lado quente; d) SiEtNb – lado frio.

Em seguida, foram realizadas análises em MEV e EDS, apenas dos corpos-de-prova revestidos com SiEtNb, pois o revestimento SiNb perdeu a aderência, não sendo possíveis tais análises.

A figura 4.17 a) e b), mostra a interface metal/revestimento do filme de NbEtSi. Este filme apresenta-se pouco uniforme, porém, o arrancamento do filme durante o corte dos corpos-de-prova deve ser considerado. Verifica-se a presença de regiões com colorações diferentes, o que pode indicar a formação de produtos de corrosão entre a superfície metálica e o revestimento

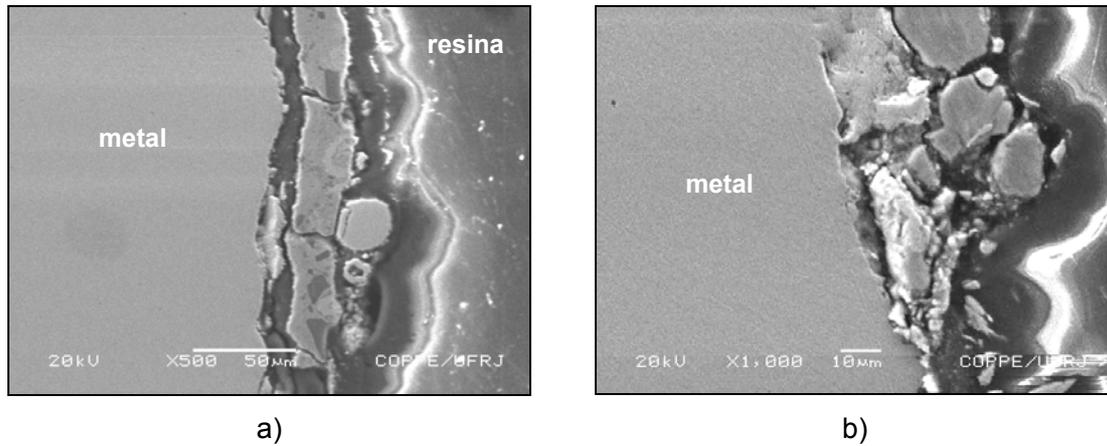


Figura 4.17 – Seção transversal dos corpos-de-prova, analisados em MEV, após ensaio em campo: a) SiEtNb – lado quente; b) SiEtNb – lado frio.

. Análises por EDS foram realizadas de modo a identificar os elementos presentes entre a superfície metálica e o revestimento, como mostrado a seguir nas figuras 4.18 e 4.19.

As análises realizadas por meio de EDS, mostradas na figura 4.18 e 4.19, não indicam a formação de qualquer produto de corrosão sobre a superfície metálica. Na figura 4.18 são mostrados apenas os constituintes do revestimento e na figura 4.19 há presença do elemento enxofre na região constituída pelo revestimento porém, seu pico apresenta-se discreto quando comparado aos demais elementos presentes.

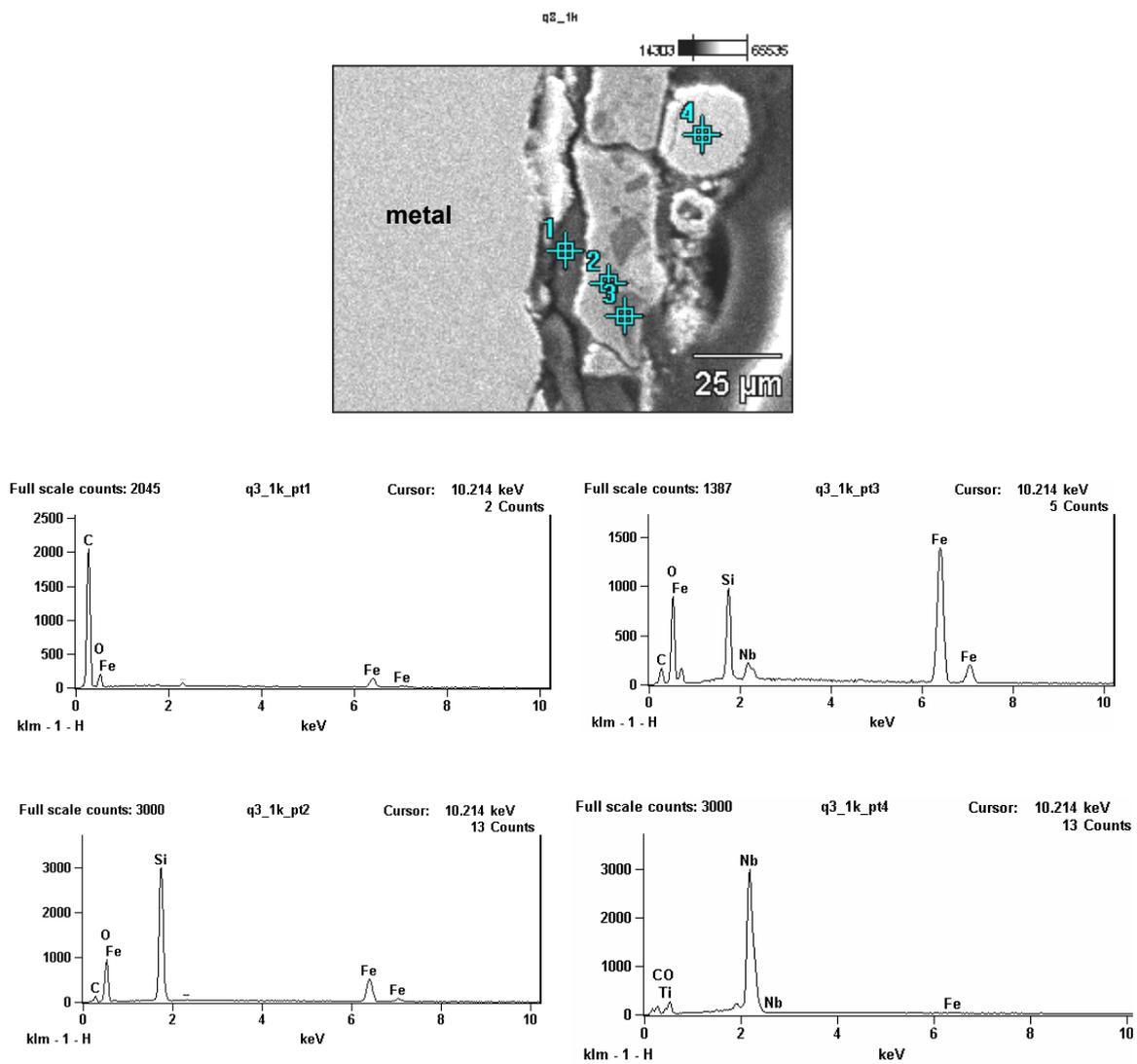


Figura 4.18 – Análise em EDS, após ensaio em campo, do corpo-de-prova SiEtNb – lado quente.

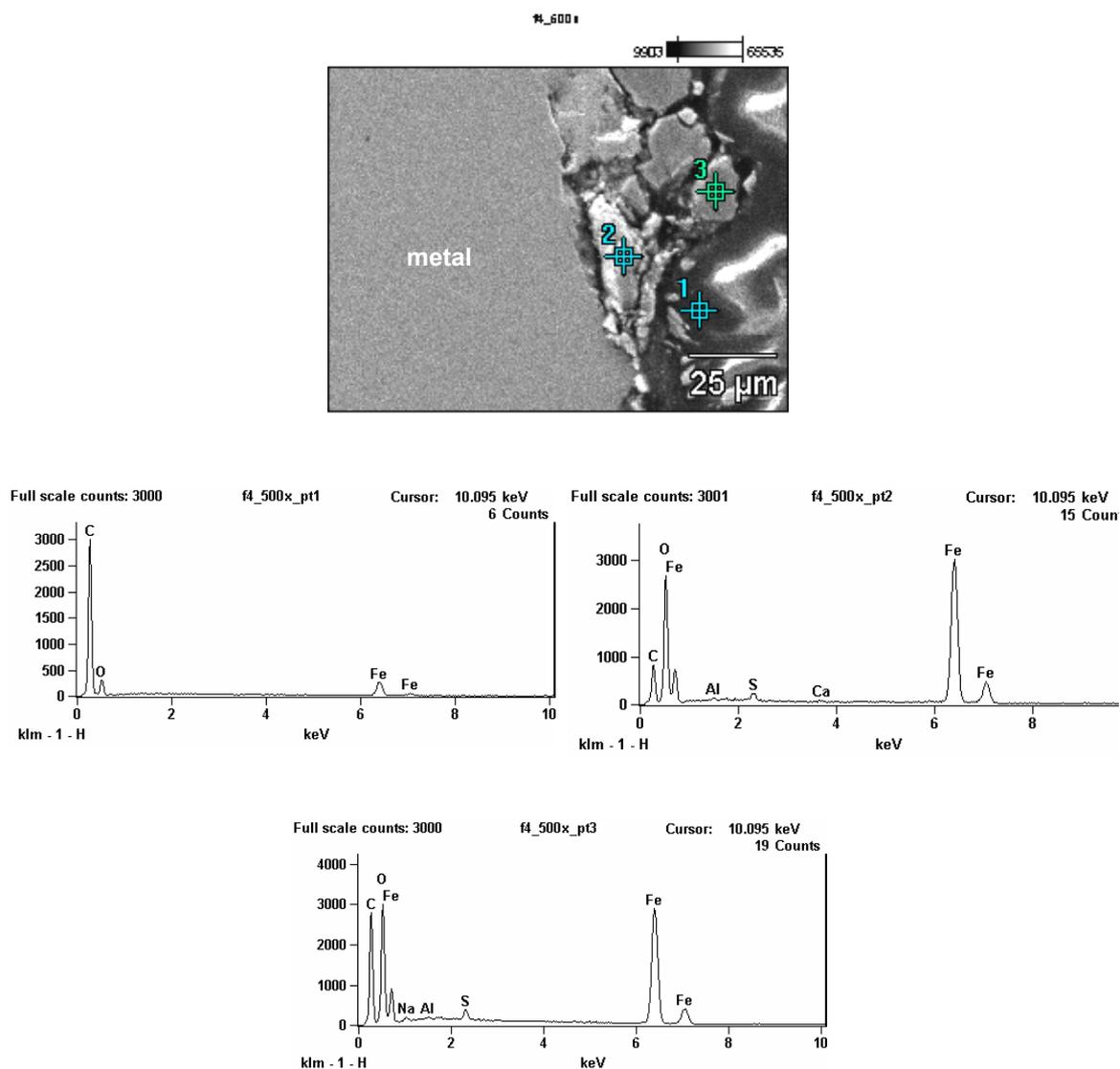


Figura 4.19 – Análise em EDS, após ensaio em campo do corpo-de-prova SiEtNb – lado frio.

Uma vez que os corpos-de-prova revestido com SiEtNb apresentaram desempenho satisfatório no ensaio de campo, foram feitas análises adicionais em MEV e EDS em diferente regiões dos corpos-de-prova, com o intuito de melhor caracterizar o revestimento sobre a superfície metálica. Estas análises são mostradas a seguir:

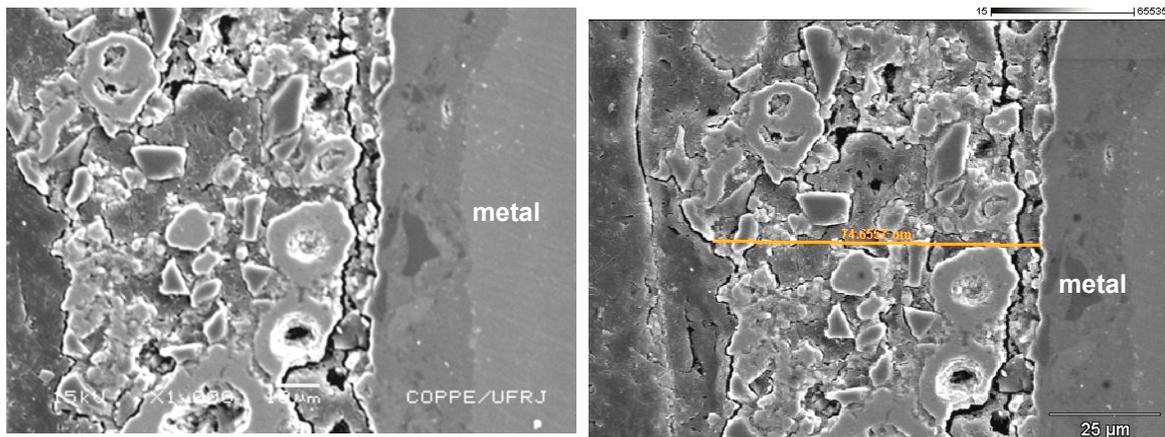
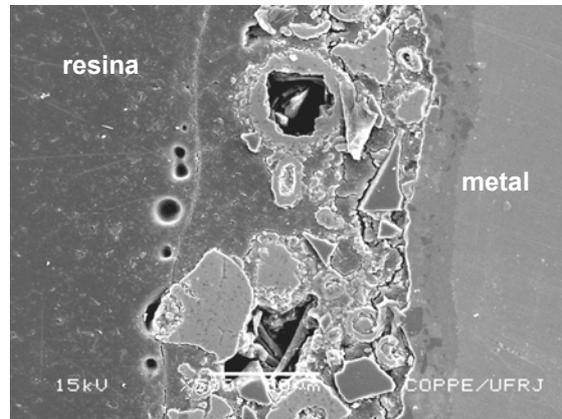


Figura 4.20 – a) Análises em MEV

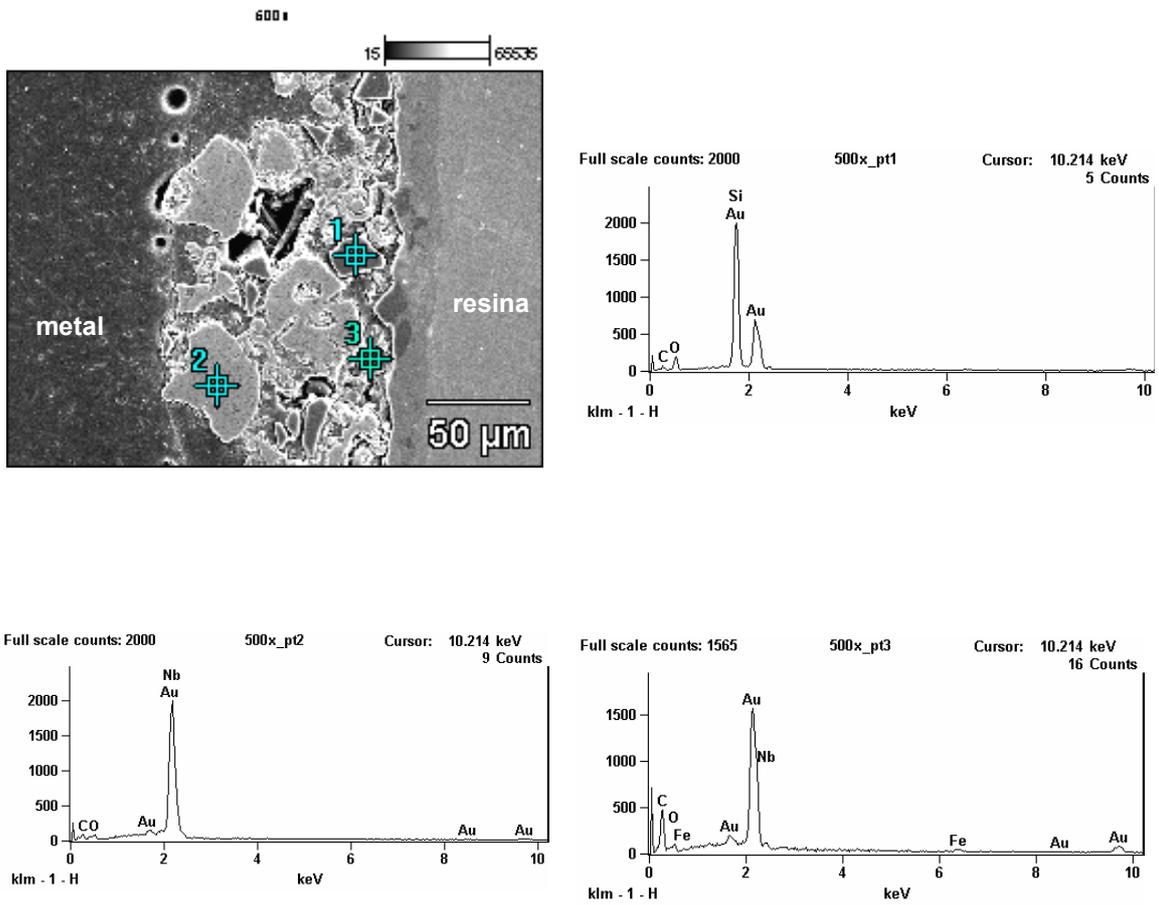


Figura 4.21 - Análises em EDS, do corpo-de-prova revestido com SiEtNb, após ensaio em campo.

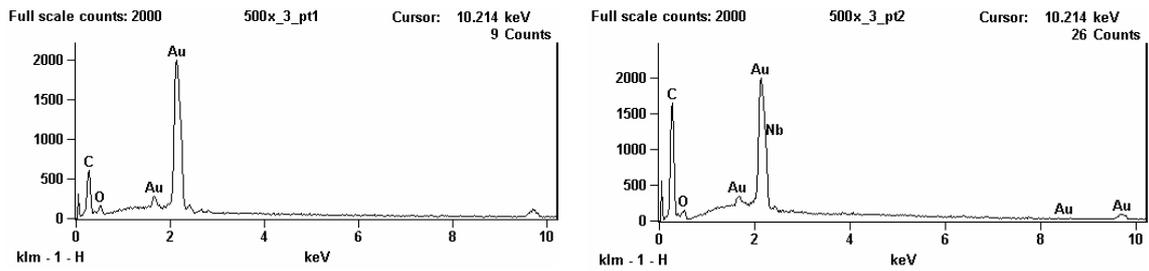
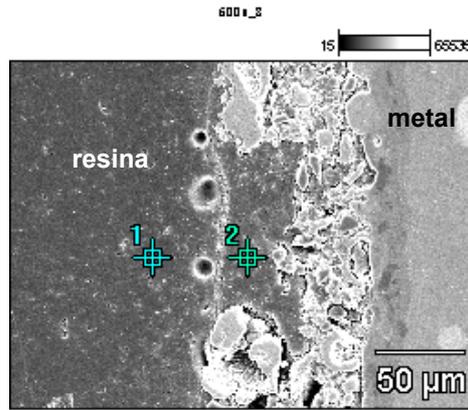


Figura 4.22 Análises em EDS, do corpo-de-prova revestido com SiEtNb, após ensaio em campo.

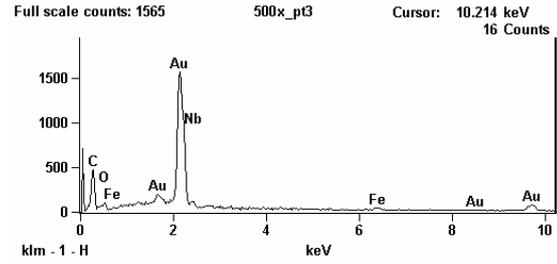
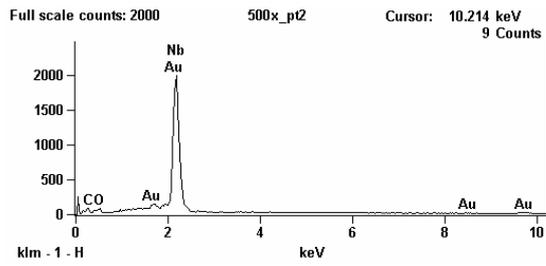
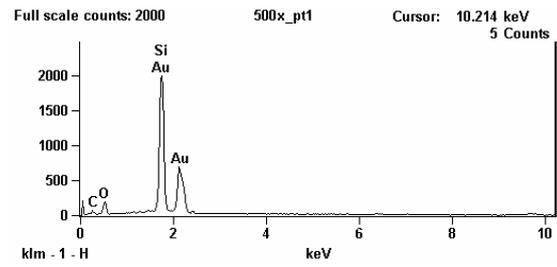
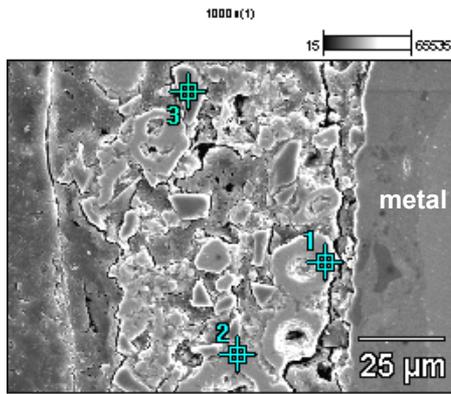
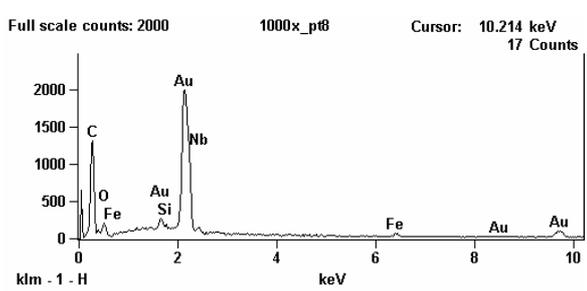
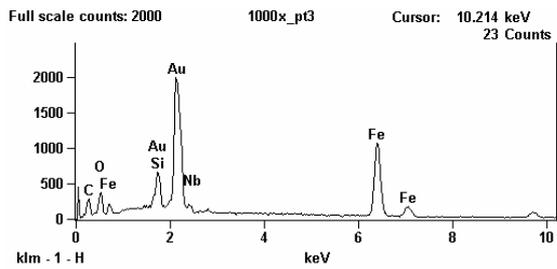
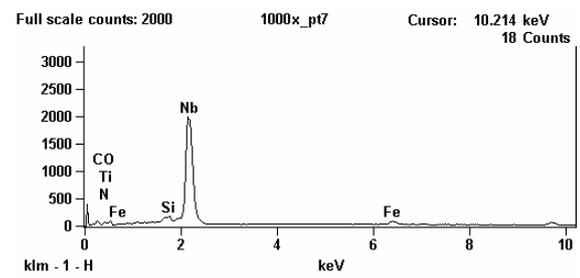
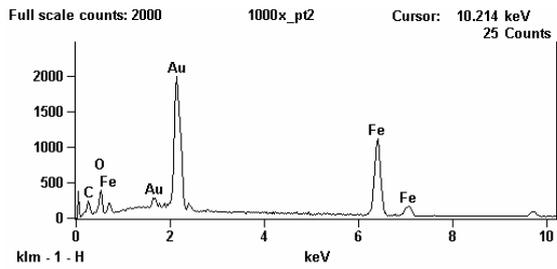
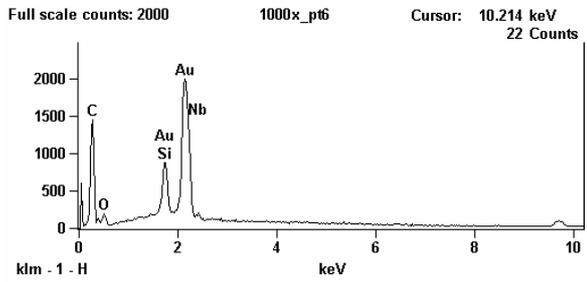
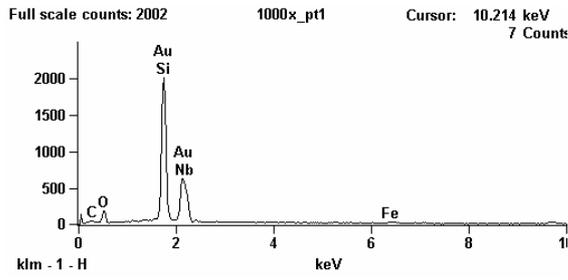
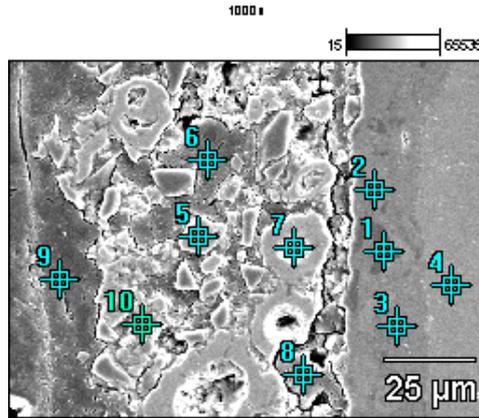


Figura 4.23 Análises em EDS, do corpo-de-prova revestido com SiEtNb, após ensaio em campo.



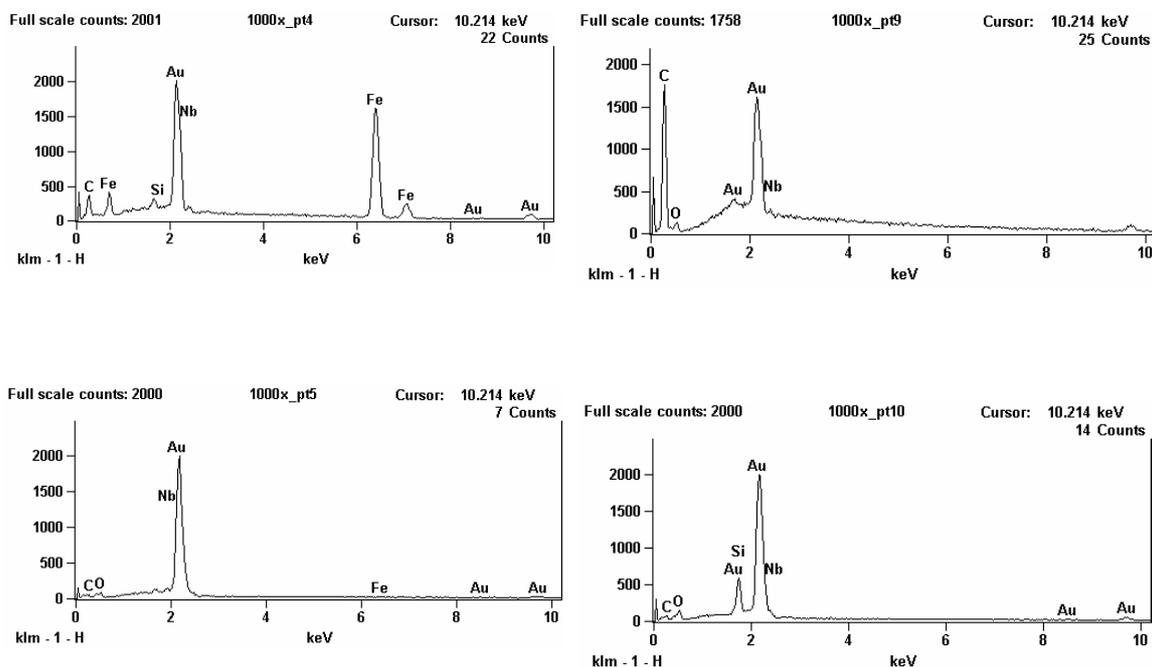


Figura 4.24 Análises em EDS, do corpo-de-prova revestido com SiEtNb, após ensaio em campo.

Através das micrografias apresentadas na figura 4.20, pode-se, mais uma vez, caracterizar o filme formado pelo revestimento SiEtNb, tal qual na caracterização feita para a figura 4.17 a) e b). Observa-se uma distribuição uniforme dos pigmentos de Nb_2O_5 por toda a extensão do filme. Observa-se, também, a presença de poros que não se apresentam interligados e, ainda, observa-se a integridade do filme após a permanência por 22 meses nas condições de ensaio.

As análises através de EDS, figuras 4.21-24, corroboram aquelas realizadas anteriormente e apresentadas nas figuras 4.18 e 4.19, que mostram que sobre a superfície metálica não foram formados produtos de corrosão, nem óxidos e, principalmente sulfetos que, neste meio, é o agente corrosivo mais agressivo para metais e, em especial, para o aço carbono.

O aspecto visual dos corpos-de-prova retirados após 31 meses de exposição no PAF, é mostrado a seguir. Primeiramente são mostrados os corpos-de-prova tal qual foram retirados dos dutos. Em seguida, os corpos de prova foram limpos, com solução de Clarke, para que se pudesse realmente avaliar as condições dos revestimentos e da superfície metálica.

As fotografias mostradas nas figuras 4.25 e 4.26 mostram que os corpos de prova que permaneceram nos dutos pelo período de 31 meses, tiveram suas superfícies muito mais atacadas quando comparados com aqueles que foram retirados com 22 meses de exposição. Pode-se notar a presença de pontos de corrosão nos corpos de prova expostos no duto de gás quente e uma camada de produtos de corrosão de coloração laranja sobre aqueles expostos no duto de gás frio.

Como mencionado anteriormente, procedeu-se a limpeza dos corpos de prova com solução de Clarke, para que os produtos de corrosão fossem removidos da superfície dos corpos-de-prova. Após este procedimento, pode-se realmente avaliar as condições dos revestimentos.

Na figura 4.25 pode-se notar que no corpo-de-prova revestido com SiNb, mostrado em a) e b), houve perda de aderência do revestimento em algumas regiões. Após a limpeza, observa-se que a superfície metálica encontra-se atacada. A figura 4.25 d) e e) mostra o corpo-de-prova revestido com SiEtNb, e a presença de depósitos sobre sua superfície. Em f), pode-se observar que após a limpeza, o corpo-de-prova não apresenta regiões corroídas. O aspecto do corpo-de-prova sem revestimento, ensaiado no duto de gás quente, é mostrado pela figura 4.25 g) e h). Há presença de produtos de corrosão sobre o corpo de prova, que são removidos após a limpeza com solução de Clarke, figura 4.25 i). Também pode-se notar regiões onde houve maior penetração do ataque corrosivo.

O aspecto visual dos corpos-de-prova expostos no duto de gás frio são apresentados na figura 4.26. Como anteriormente mencionado, todos os corpos de prova apresentaram depósitos sobre o revestimento. Apenas após a limpeza é que se pode avaliar as condições da superfície metálica. O corpo-de-prova revestido com SiNb, apresentou grande área atacada, figura 4.26 c), inclusive com regiões onde houve grande penetração do ataque corrosivo. O corpo-de-prova revestido com SiEtNb, apresentou

alguns pontos atacados, porém a maior parte se manteve íntegra. Já o corpo de prova sem revestimento foi atacado em toda sua extensão e, mesmo após a limpeza, observa-se a presença de produtos de corrosão e ainda, várias regiões com penetração do ataque corrosivo.

- Corpos-de-prova expostos no duto de gás quente

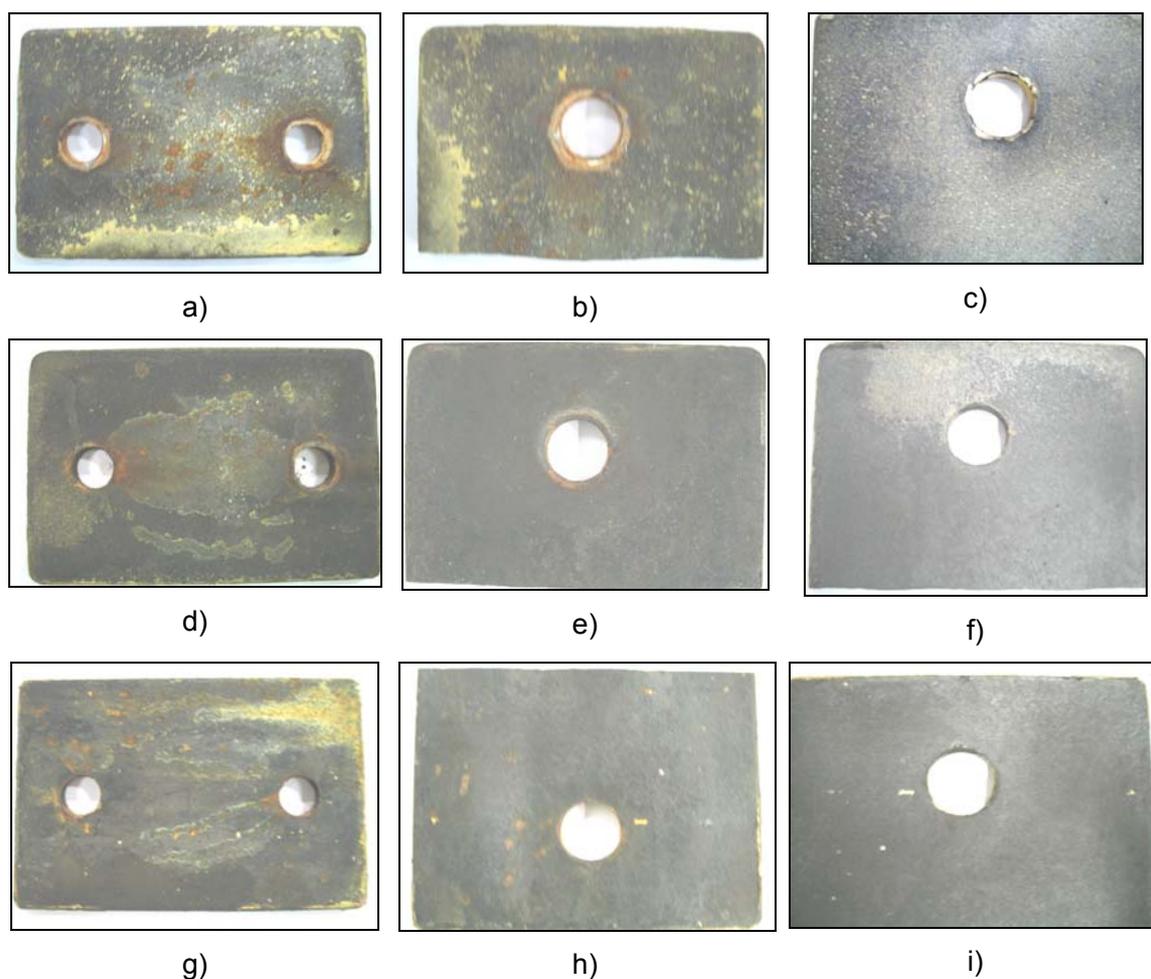


Figura 4.25 – Corpos-de-prova revestidos com: a) e b) SiNb; c) SiNb após limpeza com solução de Clarke; d) e e) SiEtNb; f) SiEtNb após limpeza com solução de Clarke; g) e h) sem revestimento; i) sem revestimento, após limpeza com solução de Clarke.

- Corpos-de-prova expostos no duto de gás frio

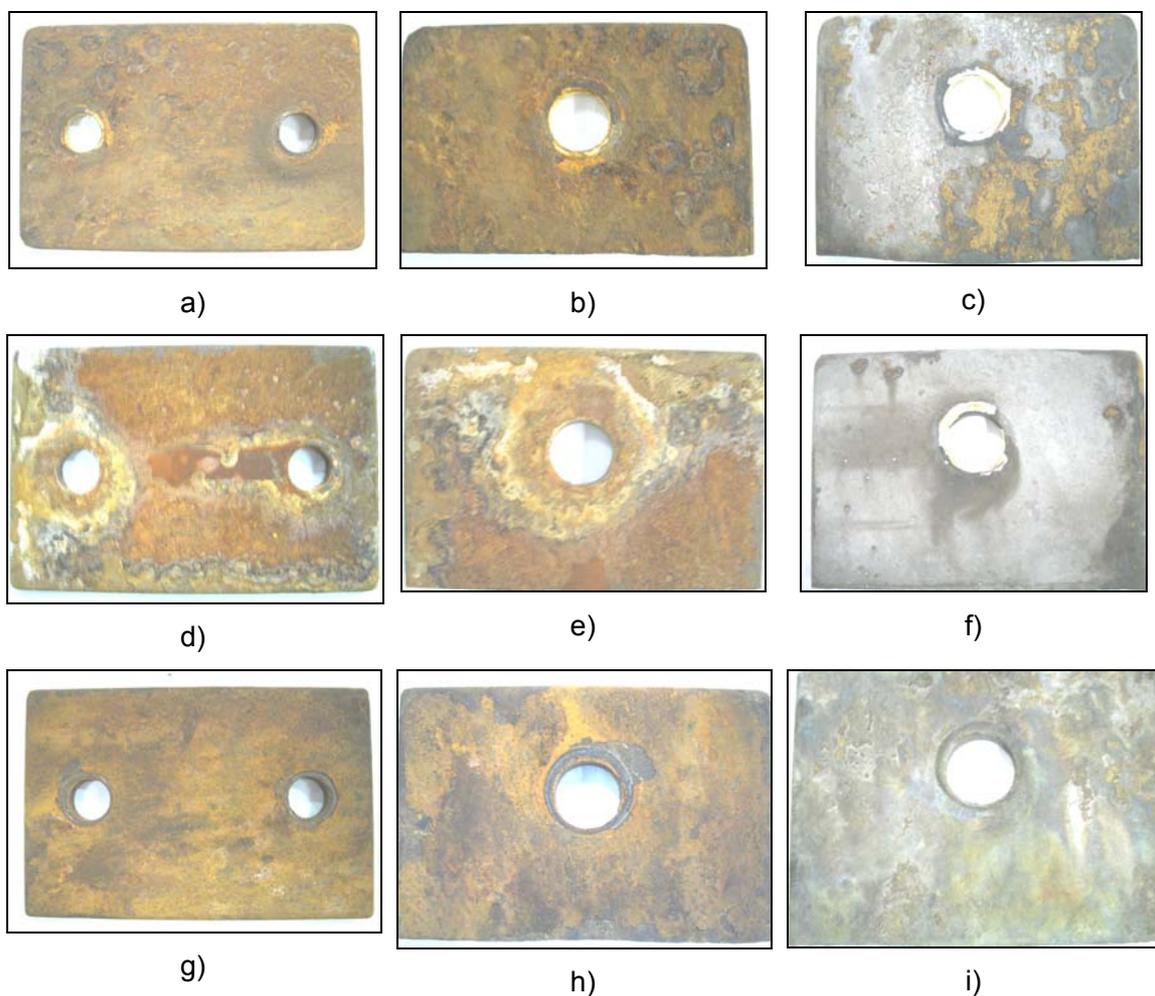
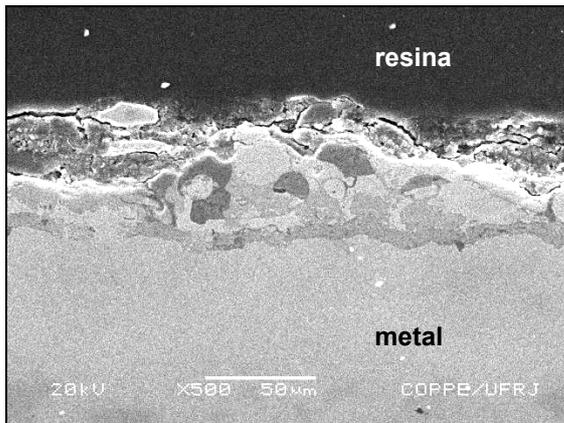
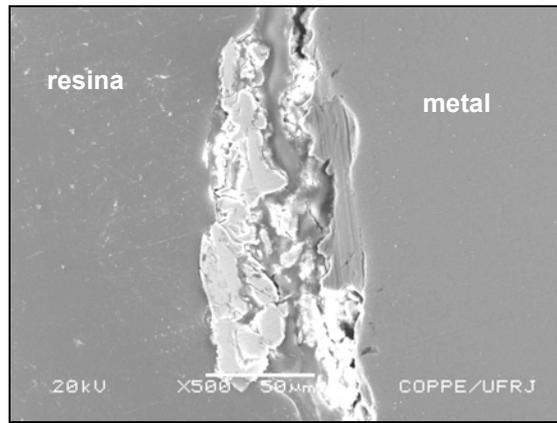


Figura 4.26 – Corpos-de-prova revestidos com: a) e b) SiNb; c) SiNb após limpeza com solução de Clarke; d) e e) SiEtNb; f) SiEtNb após limpeza com solução de Clarke; g) e h) sem revestimento; c) sem revestimento, após limpeza com solução de Clarke.

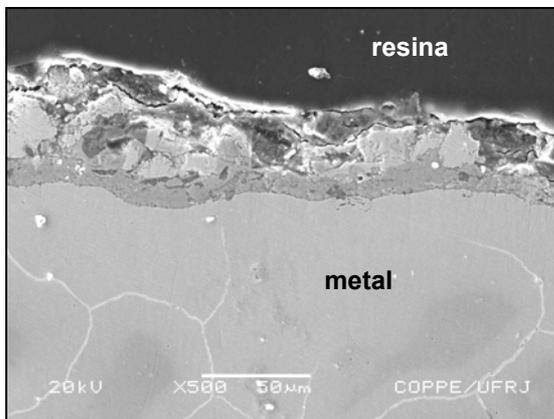
Para melhor avaliação do desempenho dos revestimento, foram feitas, mais uma vez, preparação de corpos de prova para análise em MEV e EDS. Estas análises são apresentadas a seguir:



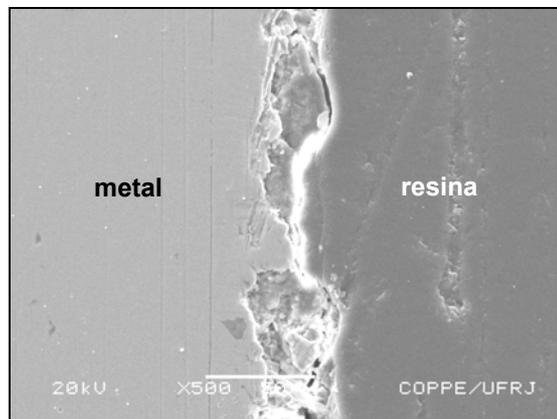
a) SiNb – lado quente



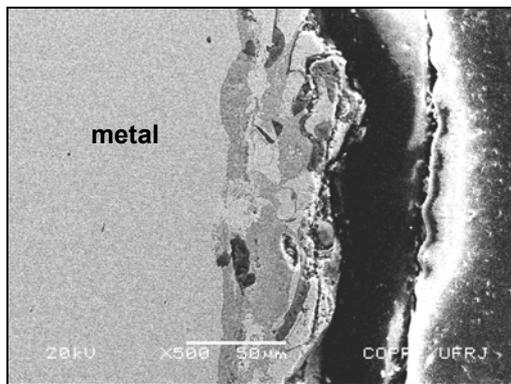
b) SiNb – lado frio



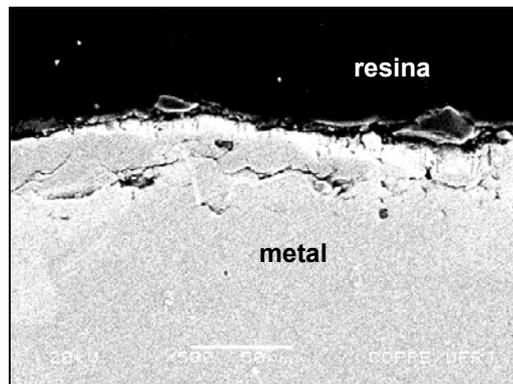
c) SiEtNb – lado quente



d) SiEtNb – lado frio



e) sem revestimento – lado quente



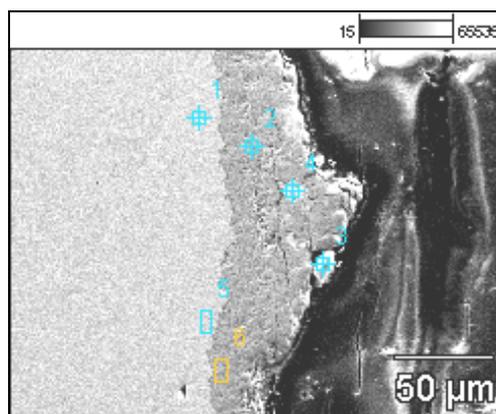
f) sem revestimento – lado frio

Figura 4.27 – Seção transversal dos corpos-de-prova, analisados em MEV, após ensaio em campo: a) SiNb – lado quente; b) SiNb – lado frio; c) SiEtNb – lado quente; d) SiEtNb – lado frio; e) sem revestimento – lado quente e f) sem revestimento – lado frio.

Avaliando-se as micrografias da interface metal/revestimento, dos corpos-de-prova que foram ensaiados em campo, percebe-se que, em todos os corpos de prova, há indícios de formação de compostos oriundos do processo corrosivo, sobre a superfície metálica, porém sob os revestimentos. No intuito de se verificar quais os compostos formados foram feitas análises por EDS, mostradas seguir:

As análise por EDS dos corpos-de-prova expostos no duto de gás quente, mostram que houve grande perda do revestimento (figura 4.28), evidenciada pela presença do elemento nióbio em pouquíssimas regiões; e que este corpo-de-prova foi atacado por compostos de enxofre, ocasionando a formação de produtos de corrosão deste elemento. Na figura 4.29, observa-se que houve arrancamento do revestimento, que pode ter sido ocasionada na etapa de corte, para preparação de amostras para MEV/EDS e, ainda que, houve também a formação de produtos de corrosão do enxofre e oxigênio, porém em menor extensão quando da comparação com o corpo de prova revestido com SiNb. O corpo-de-prova sem revestimento, figura 4.30, apresentou formação de produtos de corrosão por toda extensão da região analisada. A presença do elemento enxofre é evidenciada de forma bastante representativa em praticamente todos os pontos sob análise.

- Análises por EDS dos corpos de prova expostos no duto de gás quente



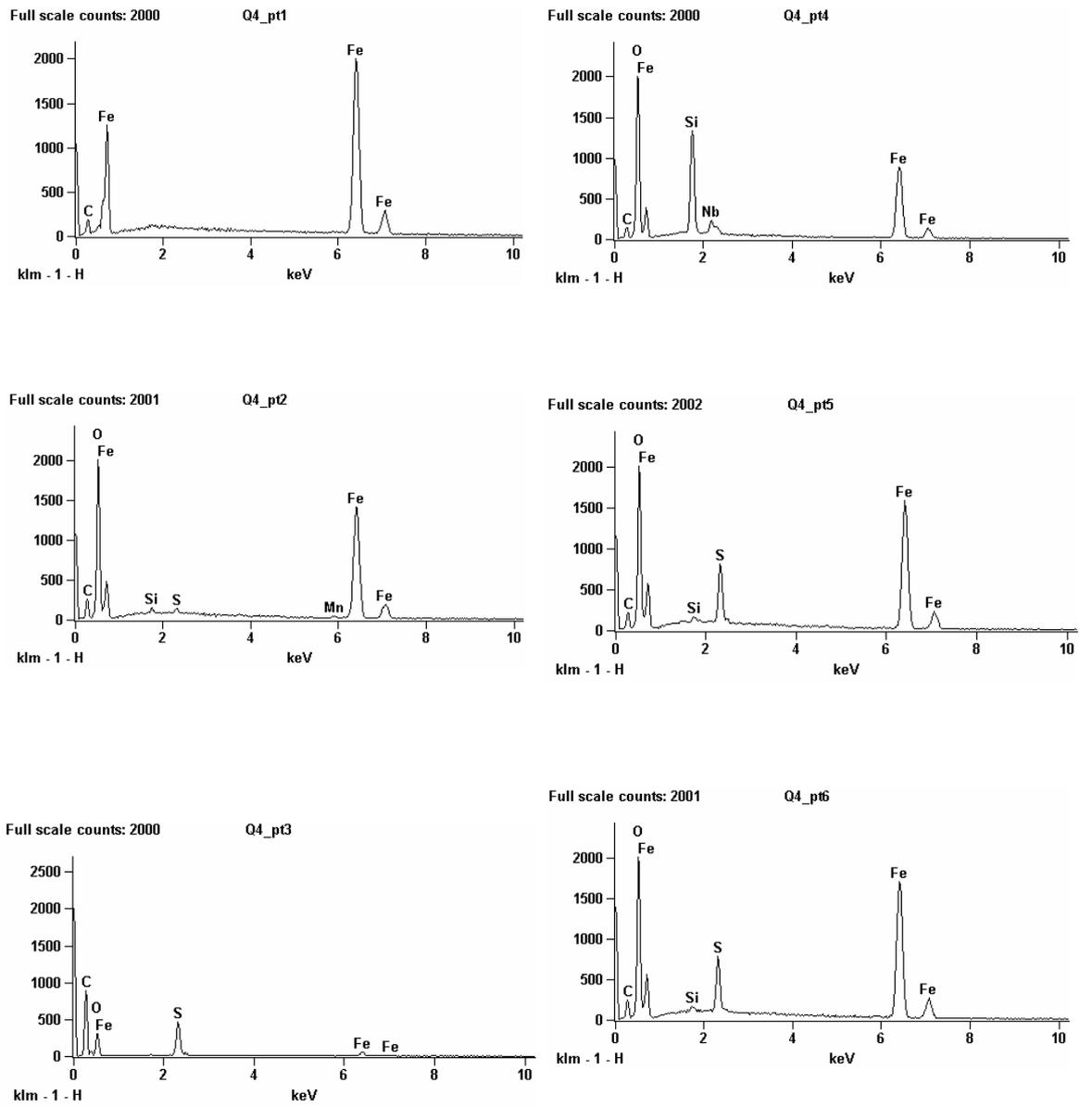


Figura 4.28 – Análise por EDS, após ensaio em campo do corpo-de-prova revestido com SiNb

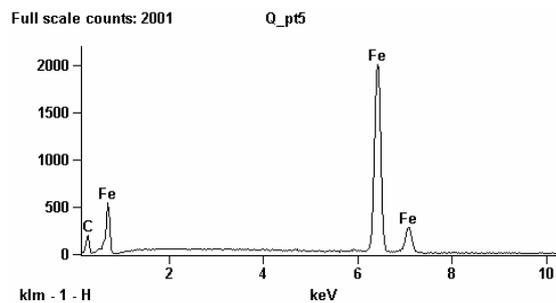
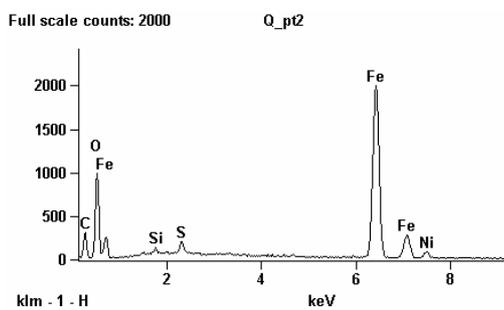
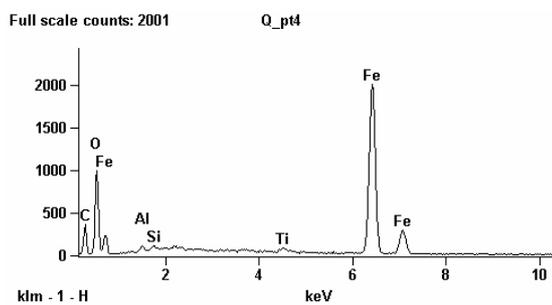
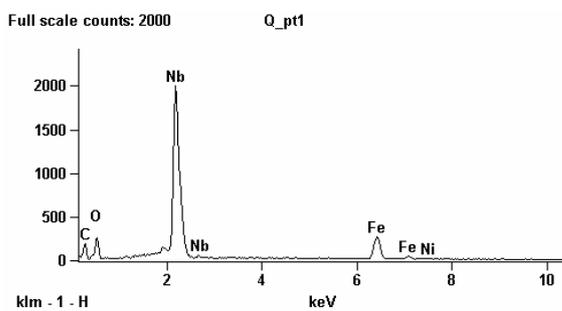
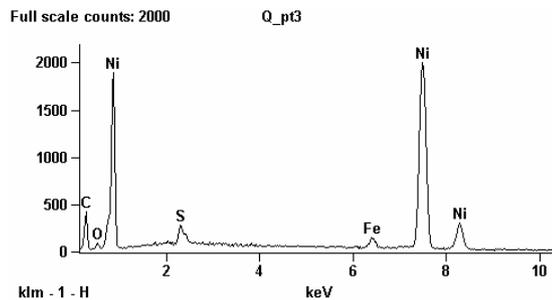
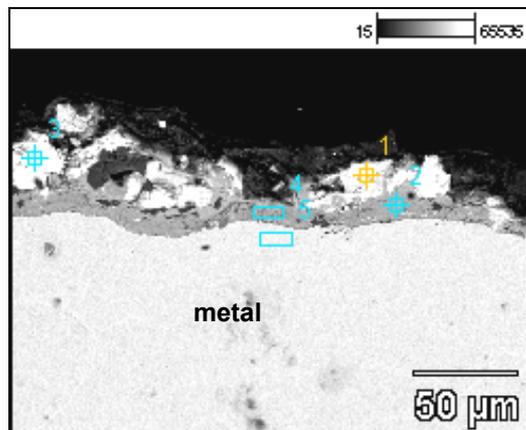


Figura 4.29 – Análise por EDS, após ensaio em campo, do corpo-de-prova revestido com SiEtNb

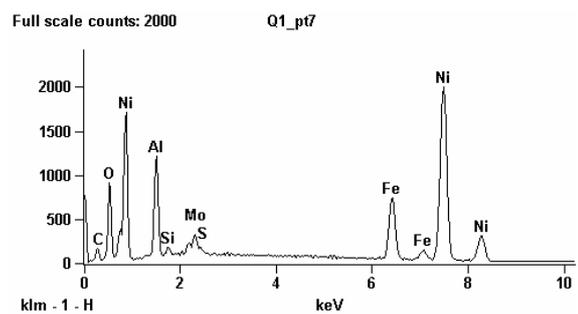
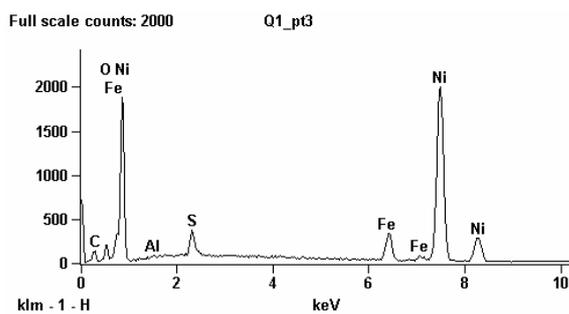
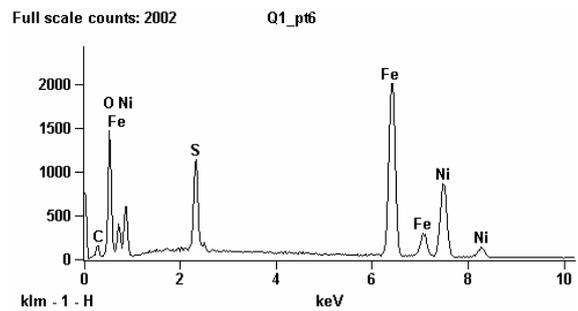
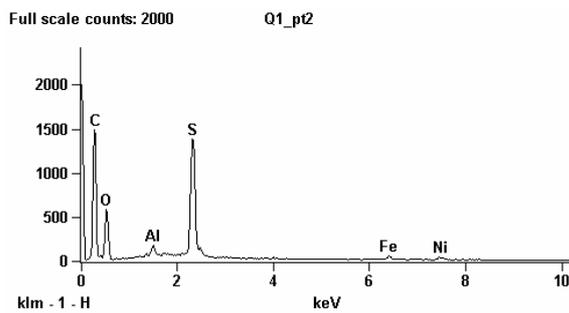
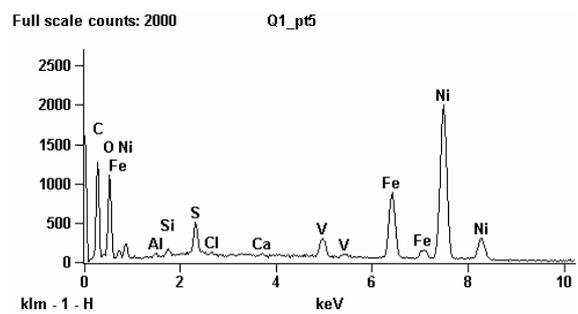
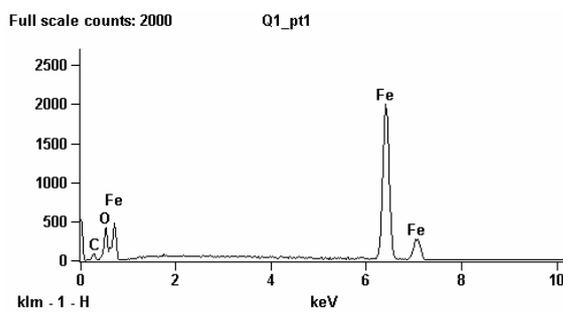
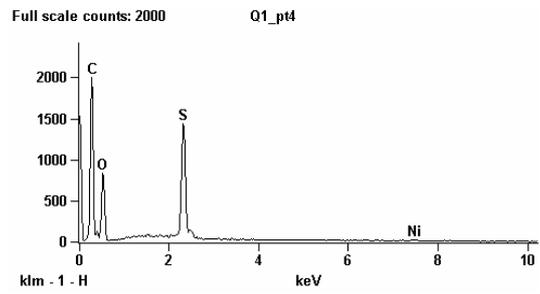
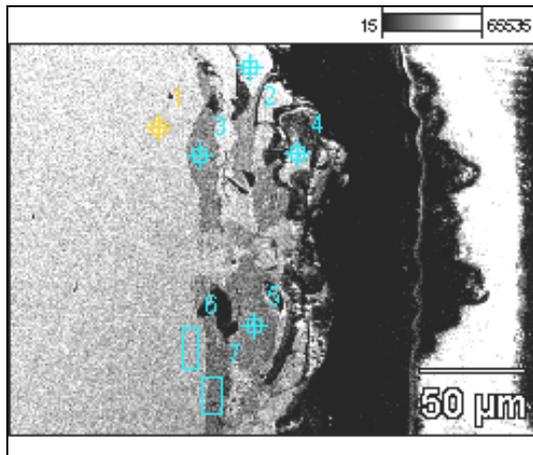
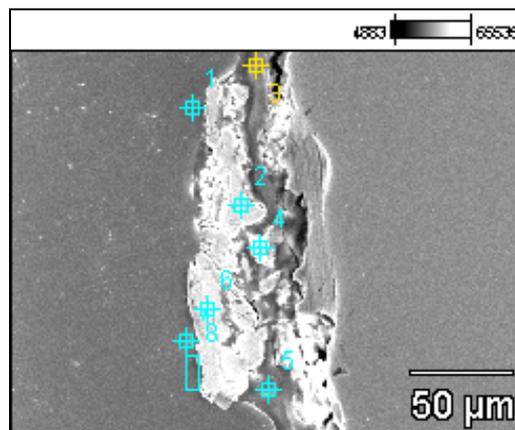


Figura 4.30 – Análise por EDS, após ensaio em campo, do corpo-de-prova sem revestimento.

A seguir são apresentadas as análises em EDS dos corpos-de-prova expostos no duto de gás frio.

Através das análises por EDS dos corpos-de-prova expostos no duto de gás frio, pode-se verificar a presença de compostos formados entre a superfície metálica e filme do revestimento. Em relação ao corpo-de-prova revestido com SiNb, figura 4.31, houve formação de compostos de enxofre, principalmente nas regiões onde houve perda de revestimento e a superfície metálica encontrava-se mais próxima ao meio agressivo. Pelas análises realizadas no corpo-de-prova revestido com SiEtNb, figura 4.32, observa-se que filme de tinta permaneceu sobre o substrato metálico e que não foi verificada a presença de enxofre nas regiões analisadas. Pode-se verificar, mais uma vez, a presença de poros, característicos do tipo de resina utilizada e, ainda, que estes não estão interligados. O corpo-de-prova sem revestimento, figura 4.33, apresenta características de arrancamento da camada de corrosão formada sobre o metal. Não é observada a presença de enxofre, nem tampouco de oxigênio, em regiões que supostamente seriam de produtos de corrosão, confirmando o arrancamento da camada de corrosão.

- Análises por EDS dos corpos-de-prova expostos no duto de gás frio



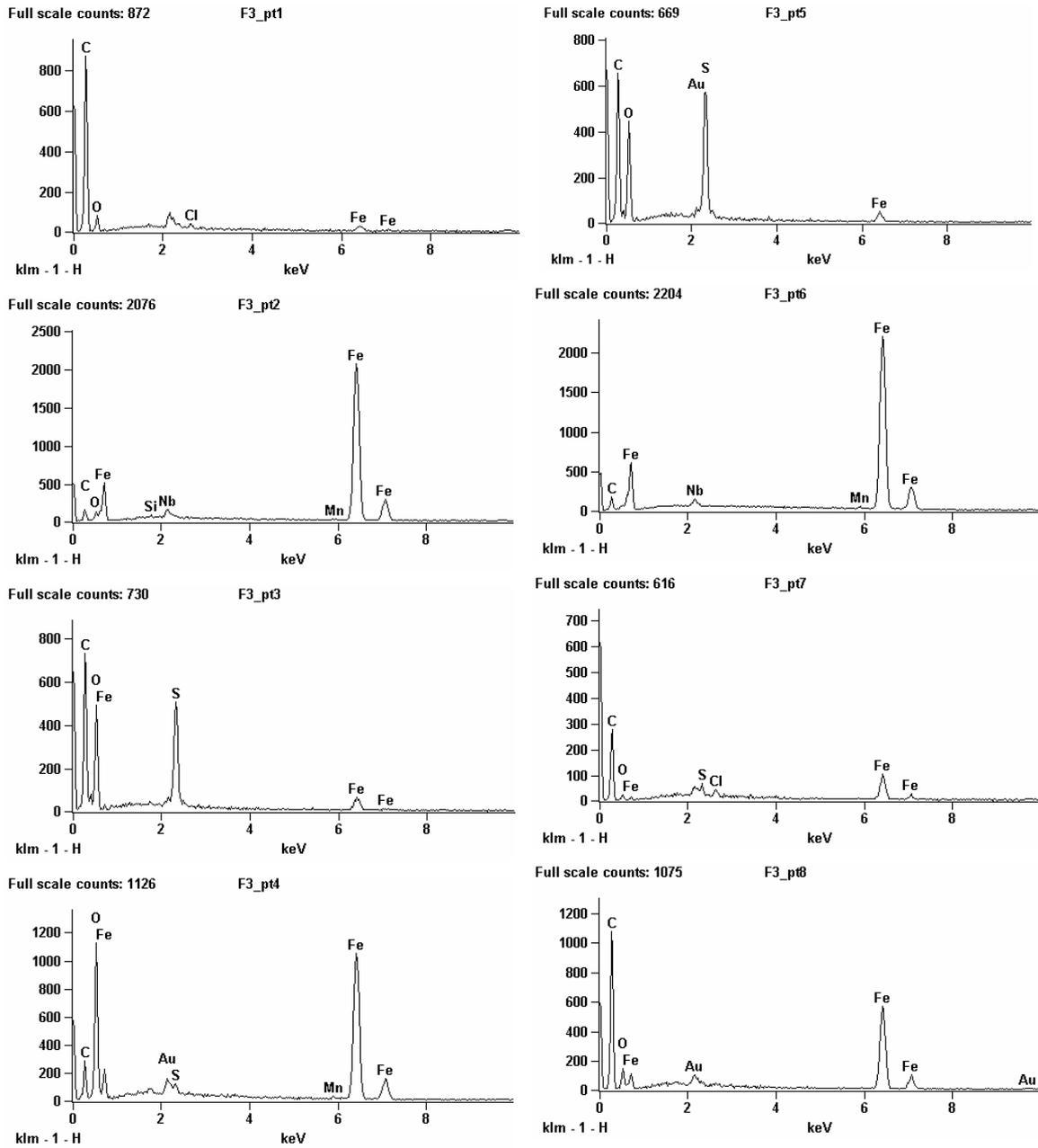


Figura 4.31 – Análise por EDS, após ensaio em campo, do corpo-de-prova revestido com SiNb.

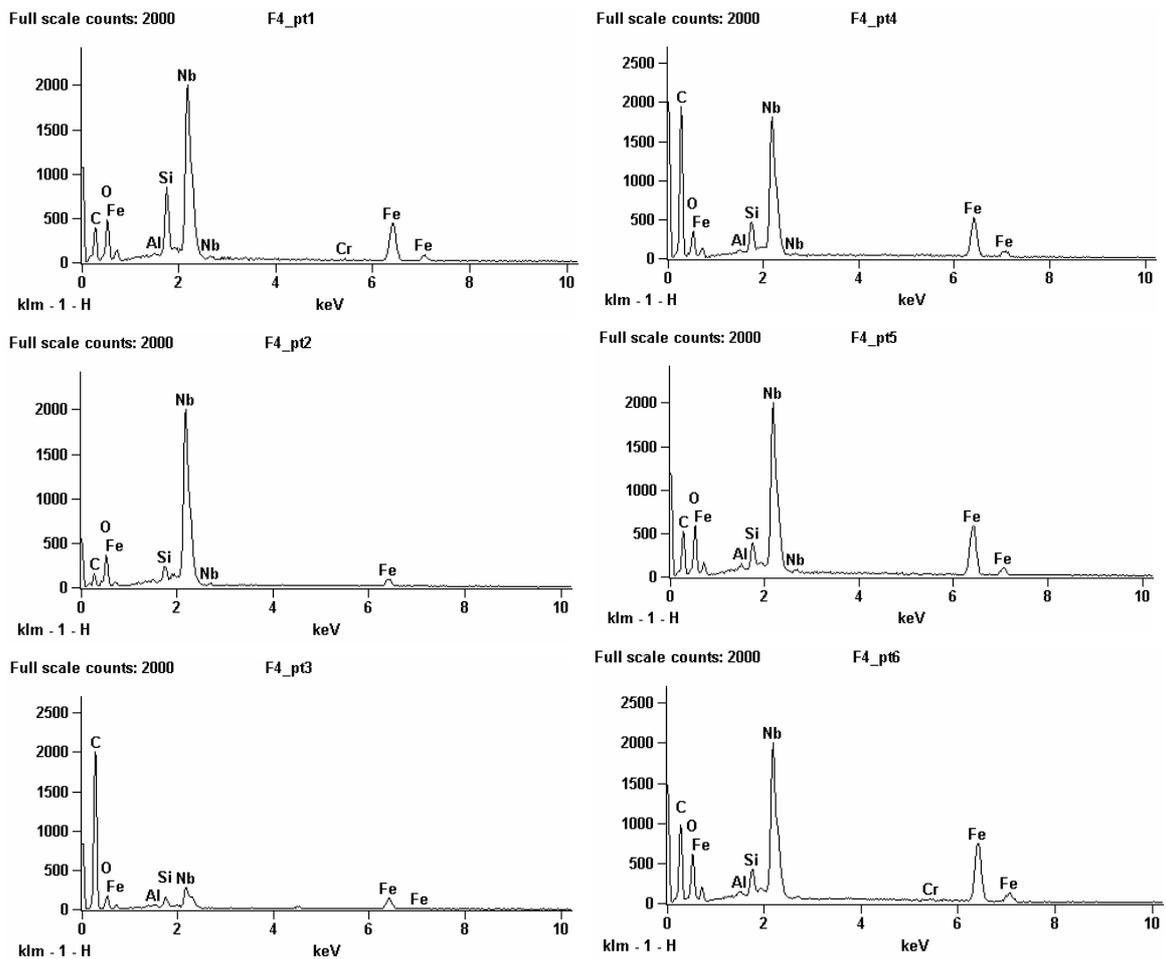
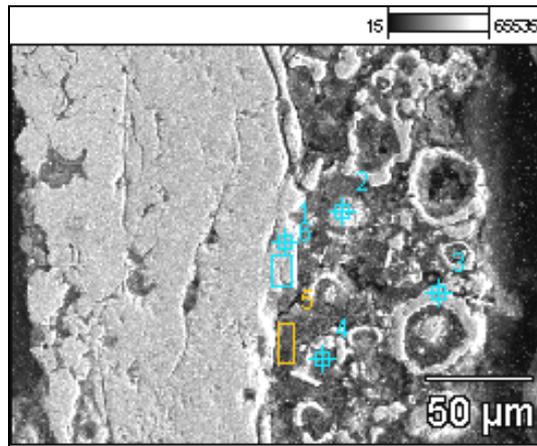


Figura 4.32 – Análise por EDS, após ensaio em campo, do corpo-de-prova revestido com SiNb.

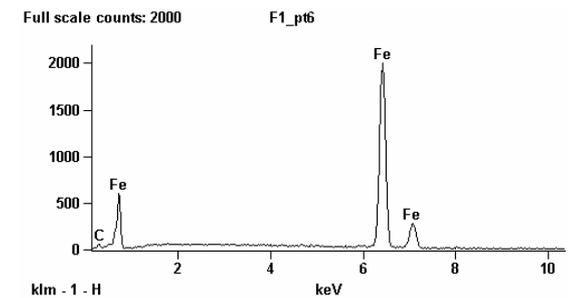
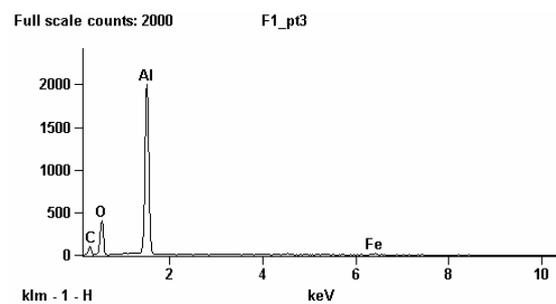
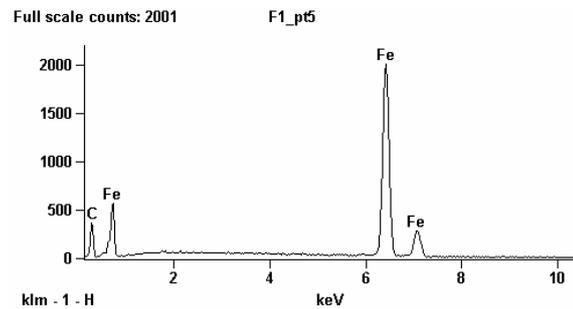
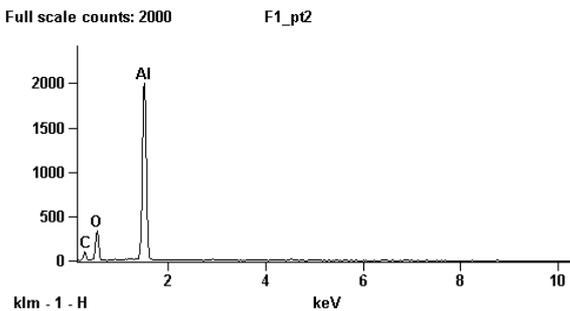
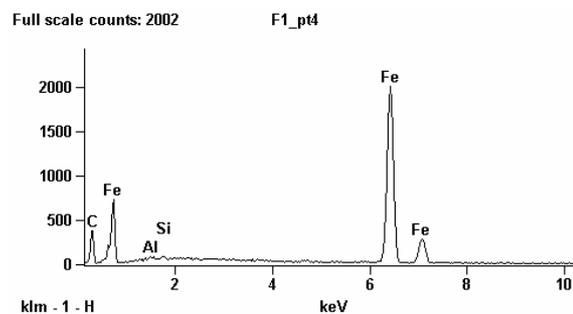
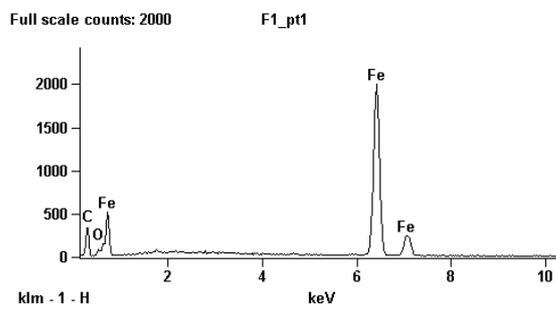
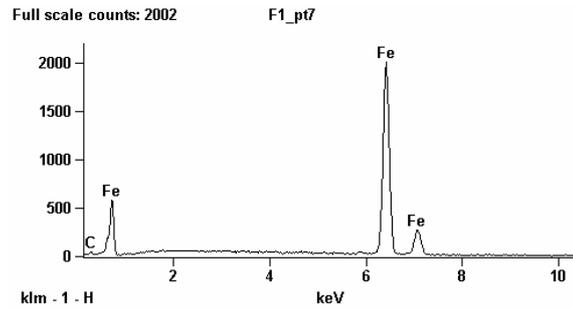
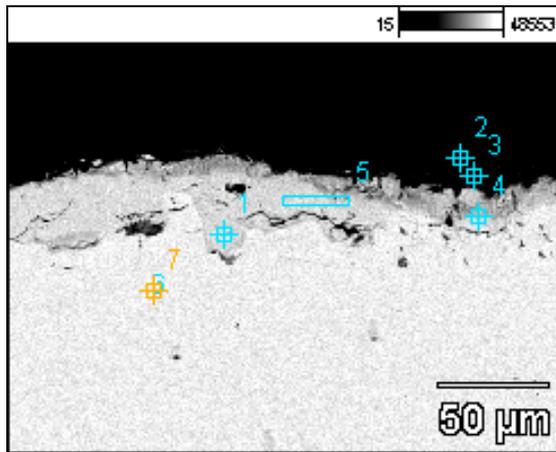


Figura 4.33 – Análise por EDS, após ensaio em campo, do corpo-de-prova sem revestimento.

CAPÍTULO 5

Discussão dos resultados

Com base nos resultados mostrados no capítulo anterior, são apresentadas no presente capítulo, as discussões pertinentes, enfocando os pontos mais relevantes.

5.1. O Nb_2O_5 como pigmento

O primeiro ponto a ser discutido, trata-se da questão da etapa de formulação das tintas. Como foi dito anteriormente, as tintas, ou ainda, os sistemas de pintura, baseiam-se fundamentalmente, em três propriedades no mecanismo de proteção que conferem. São eles: proteção por barreira, proteção anódica e proteção catódica.

O nióbio apresenta um comportamento eletroquímico caracterizado por uma fraca dissolução. Em outras palavras, o nióbio não gera íons em soluções aquosas como seria esperado para um elemento “pouco nobre”. Por outro lado, forma rapidamente, e de maneira protetora, toda uma família de óxidos, tanto em temperatura ambiente (25°C) quanto em altas temperaturas. Esta “inércia” quanto à dissolução é um dos pontos básicos que o torna um pigmento de alta eficiência para resistir aos meios agressivos os mais diversos, seja em temperaturas ambientes, seja em altas temperaturas. Neste trabalho, foram formuladas tintas para utilização em ambientes sob temperaturas elevadas, mas que também tivessem boa resistência frente a compostos agressivos, principalmente os de enxofre.

Como anteriormente mencionado (vide capítulo 2), o nióbio, tanto em temperatura ambiente, quanto em altas temperaturas, não possui região de corrosão em seus diagramas de equilíbrio, e além disso, não forma sulfetos em presença de oxigênio [61]. Devido a estas características, a utilização do óxido de nióbio, Nb_2O_5 , como pigmento tem como fundamento principal sua estabilidade frente aos mais diversos compostos. A seguir são mostrados os diagramas de equilíbrio dos sistemas Nb-H₂O a 25°C, Nb-O em altas temperaturas e ainda, do sistema Fe-S-O também em altas temperaturas.

A figura 5.1 mostra os diagramas de equilíbrio do nióbio em presença de água e, na figura 5.2, em presença de O_2 em altas temperaturas. Pode-se notar que em tais diagramas, não estão presentes espécies iônicas em nenhum valor de pH, nem tampouco de potencial ou temperatura, confirmando a estabilidade do nióbio metálico e de seus óxidos. Percebe-se, ainda, a ampla faixa de estabilidade do Nb_2O_5 tanto em temperatura ambiente, figura 5.1, quanto em altas temperaturas, figura 5.2.

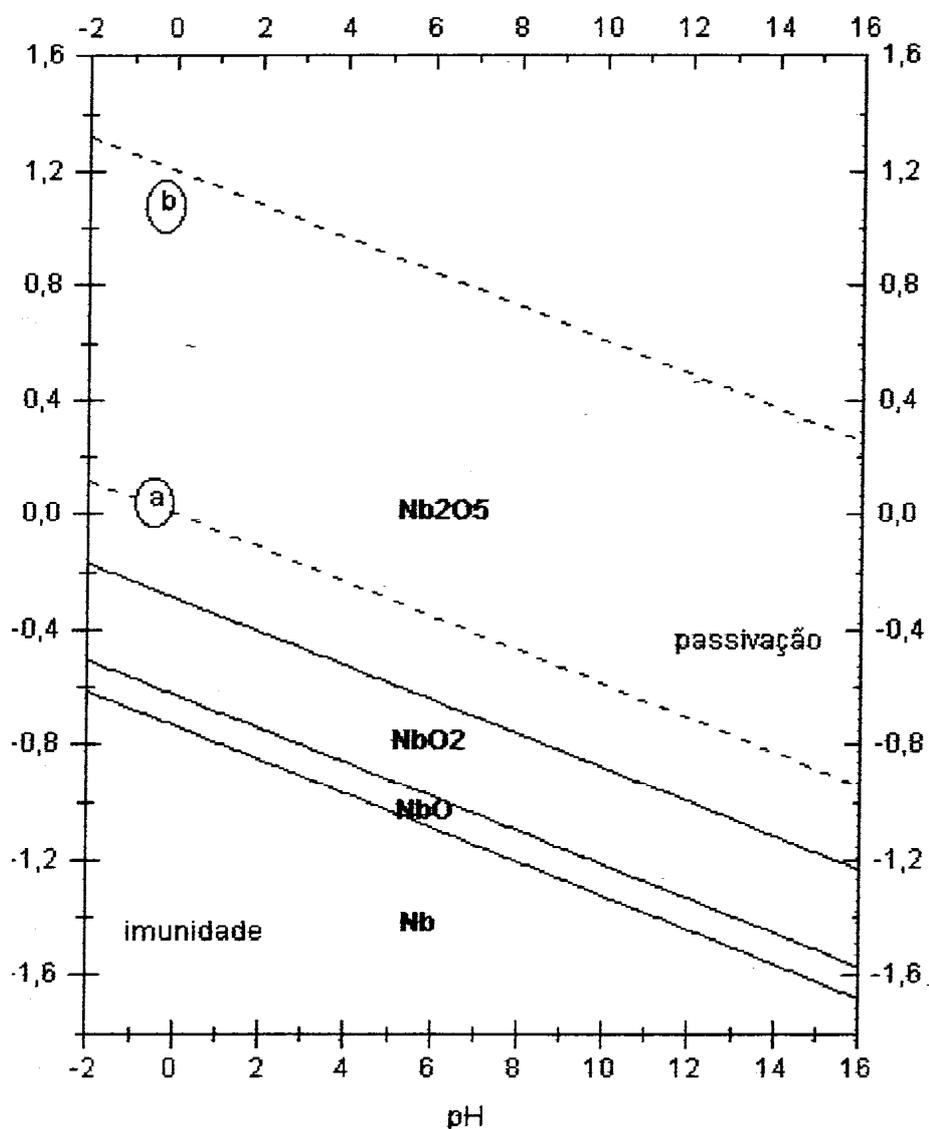


Figura 5.1 – Diagrama de equilíbrio E x pH, do sistema Nb-H₂O, à 25° C e 1atm [6].

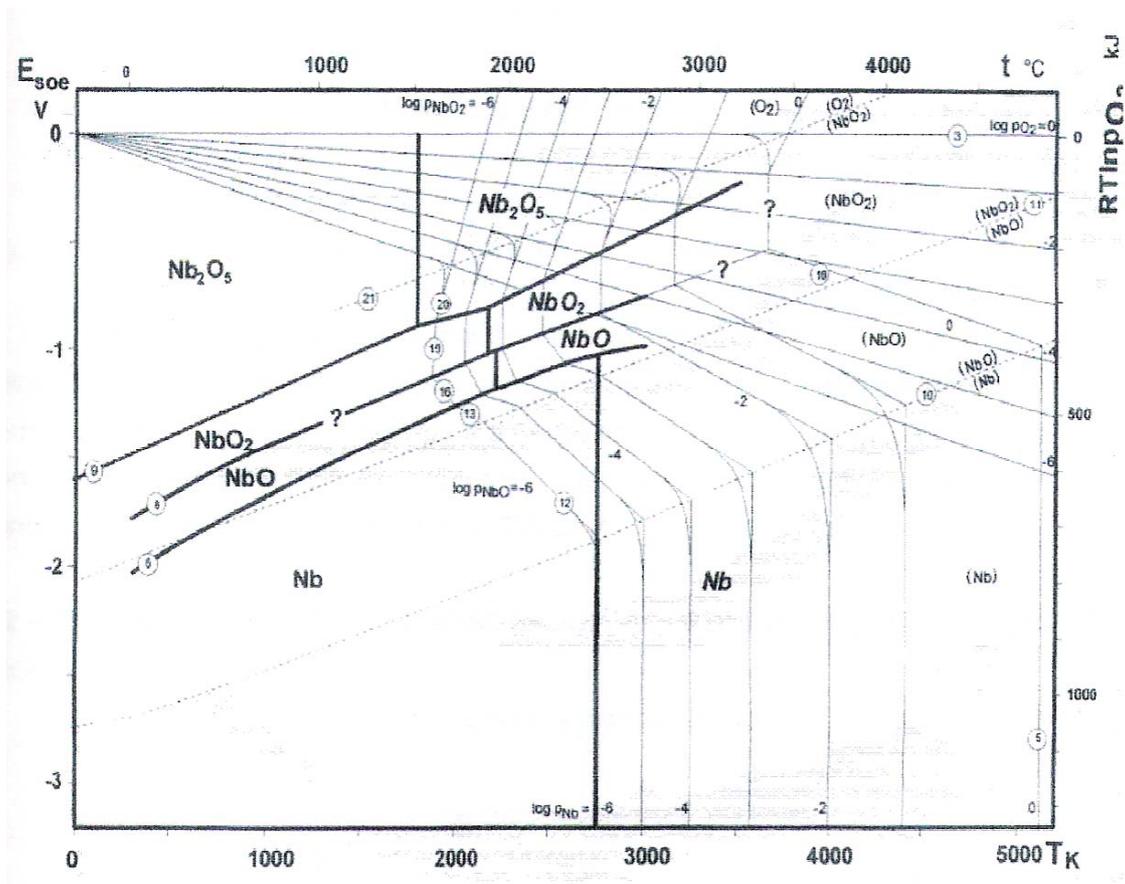


Figura 5.2– Diagrama termoquímico do sistema Nb-O₂ [67].

A figura 5.3 mostra o diagrama do sistema Fe-S-O, que mostra, por sua vez, que em presença de enxofre e oxigênio, o ferro forma compostos de enxofre mesmo em regiões onde a pressão parcial deste elemento é baixa, ao contrário do nióbio cujo comportamento é o inverso. Em outras palavras, o nióbio quando em meio, ainda que de baixas pressões parciais de O₂, irá formar óxidos e não sulfetos. Assim, com base nas propriedades termodinâmicas do nióbio e de seus óxidos, e ainda, nos trabalhos de Carvalho [7,8], foi utilizado, na presente dissertação, o óxido de nióbio, Nb₂O₅, como principal pigmento das tintas.

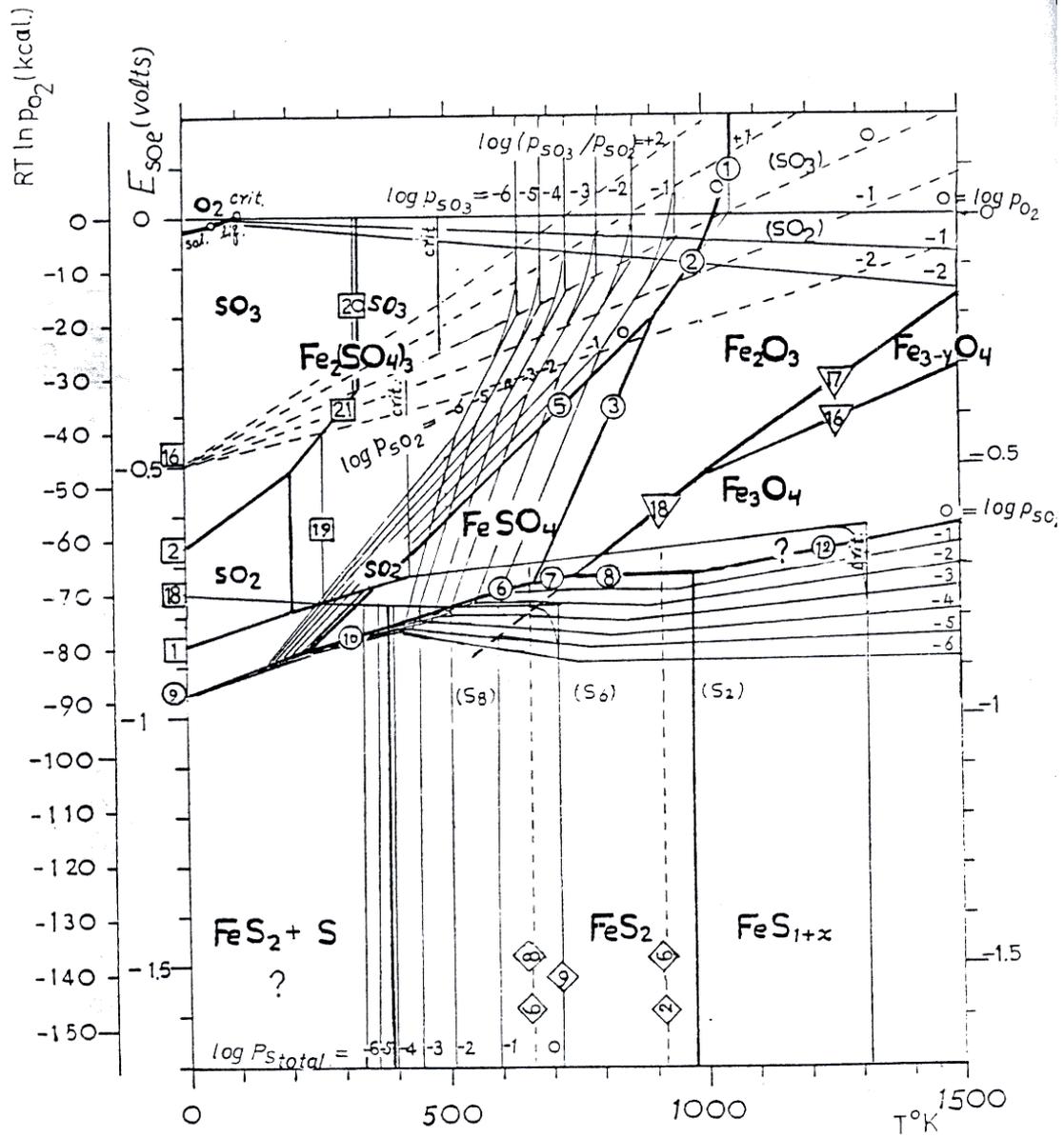


Figura 5.3 – Diagrama de equilibrio E – Todo sistema Fe-S-O [67].

5.2. O desempenho das tintas pigmentadas com Nb₂O₅

- Em testes de aquecimento segundo a norma Petrobrás N-2231

Observou-se que, na ausência de agentes corrosivos, praticamente todas as formulações tiveram comportamentos similares, à exceção da tinta à base de silicato de potássio com Nb₂O₅, cujos corpos-de-prova apresentaram importante perda de aderência.

Esta perda de aderência pode ser explicada com base no mecanismo de cura das tintas que utilizam resinas de silicato inorgânico, pigmentadas com zinco metálico. Como mostrado no item 2.2.3.2, a formação da película está relacionada com a reação entre as partículas de zinco, o silicato alcalino e o substrato. Há formação de um silicato de ferro e zinco próximo ao substrato e um polímero de sílica-oxigênio-zinco em toda a película. Assim, a aderência da tinta está diretamente ligada à formação deste silicato. Uma vez que o Nb₂O₅ é utilizado em lugar do zinco metálico, a reação resina-pigmento-aço, não irá acontecer, comprometendo, com isso, a aderência da tinta.

Devido a este comportamento, a tinta a base de silicato de potássio não foi utilizada nos testes em autoclave.

Nos demais ensaios realizados, além de alta temperatura, foram utilizados meios corrosivos. No caso dos ensaios em autoclave, o meio utilizado foi o óleo cru, enquanto que no ensaio de campo o meio era formado por diversos gases.

No que se refere à avaliação destes revestimentos, dois critérios principais foram utilizados: o aspecto microscópico da película de tinta sobre o substrato metálico e a presença, ou não, do elemento considerado de grande agressividade quanto à corrosão: o enxofre.

- Em testes em autoclave

A formulação à base de etilsilicato, pigmentada com Nb₂O₅ (SiEtNb), apresentou melhor comportamento do que as demais formulações (SiEtZn, SiliNb, SiliAl). Como

mencionado, o meio corrosivo desses ensaios foi um petróleo de alto IAT (4,5), oriundo do campo Siri, RJ.

Um ponto significativo foi a presença da linha do enxofre, nas análises de EDS, em todos os espectros mostrados (figura 4.13). No entanto, a análise do corpo-de-prova revestido com SiEtNb, mostra a linha do enxofre em apenas alguns pontos e de maneira bem menos acentuada quando comparado às outras análises. O revestimento que, pela mesma análise, apresentou a linha do enxofre na maioria dos pontos analisados, foi o revestimento SiliAl. Este revestimento, quando analisado quanto ao seu aspecto visual, apresentou bom desempenho, uma vez que o revestimento apresentava-se sem defeitos. Contudo, a presença de enxofre em várias regiões do filme indica que o mesmo não é adequado pra utilização em situações em que no meio corrosivo estejam presentes compostos de enxofre. Por outro lado, o revestimento SiEtNb, apresentou boa resistência neste aspecto.

- Em testes de campo

Utilizou-se como único pigmento o Nb_2O_5 , juntamente com as resinas de silicato inorgânico e etilsilicato. Nas condições descritas no item 3.2.2 da presente tese, ou seja, nas condições industriais de um pré aquecedor de forno, observou-se, sem ambigüidade, que nas regiões mais ativas ao fenômeno de corrosão, isto é, nas “partes frias”, onde há a possibilidade de condensações, o comportamento da formulação com silicato de etila apresentou resultados bastante satisfatórios.

Como visto anteriormente, os ensaios de campo foram realizados em duas regiões que apresentam o mesmo meio corrosivo, porém sob temperaturas diferentes. Houve, ainda, dois períodos diferentes de ensaio. No primeiro, os corpos de prova permaneceram durante 22 meses e no segundo, durante o segundo a permanência foi de 31 meses.

No primeiro período de exposição, assim como no teste de aquecimento em forno, os filmes de SiNb perderam aderência, expondo assim, a superfície metálica ao meio corrosivo. Estes corpos de prova não foram submetidos às análises em EDS, uma vez que os revestimentos não se encontravam mais sobre o substrato. As análises de EDS do

corpo de prova revestido com SiEtNb, indicou a presença do enxofre apenas na análise realizada no corpo de prova exposto no lado frio do PAF, que por sua vez apresenta agressividade superior a do lado quente, devido às condensações. Nestas análises, a linha do enxofre apresenta-se mais uma vez discreta. Devido ao excelente desempenho destes revestimentos, análises adicionais foram realizadas em EDS, confirmando a grande resistência do mesmo a meios onde estão presentes compostos de enxofre, uma vez que este elemento não foi identificado nestas análises.

Após o período de 31 meses, corpos de prova expostos nas duas regiões do PAF, foram retirados para análises. Os corpos de prova apresentaram-se mais atacados, sendo notória, ainda, a presença de enxofre em suas superfícies, assim como, a presença de produtos de corrosão do ferro. Após a limpeza dos corpos de prova, observou-se que o corpo de prova menos atacado era aquele revestido com SiEtNb, tanto quando ensaiado na parte fria, quanto ensaiado na parte quente. Foi observado também que os corpos de prova revestidos com SiNb, não apresentaram perda de aderência suficiente para impedir as análises em EDS.

As análises em EDS corroboram a classificação da tinta SiEtNb quanto ao seu excelente desempenho, quando submetida, principalmente, a ensaios na presença de compostos de enxofre, como foi o caso dos ensaios em autoclave e o em campo. Este revestimento mostrou excelente resistência à penetração do enxofre e seus compostos, apresentando total ausência ou, a presença discreta, em alguns pontos, da linha característica do enxofre. Por outro lado é notória a presença desta linha nas análises dos corpos de prova revestidos com SiNb, SiEtZn, SiliNb e SiliAl.

A presença do enxofre sobre ou próximo à superfície metálica, pode estar relacionada à porosidade característica da resina de silicato de etila quando pigmentada com zinco metálico, como mencionado no item 2.2.3.1.3. Esta característica pode permitir a penetração dos compostos de enxofre para o interior do filme de tinta, podendo até, algumas vezes, chegar à superfície metálica. Com base no que foi exposto acima, ou seja, na identificação da presença de enxofre somente em alguns pontos dos revestimentos de SiEtNb e, ainda, sendo apresentados de forma discreta, pode-se confirmar a resistência do pigmento de Nb_2O_5 , quanto ao ataque pelo enxofre e, também, quando da sua presença, justificá-la pela própria porosidade da resina.

CAPÍTULO 6

Conclusão

Com base nos resultados apresentados no capítulo 4 e nas discussões pertinentes, são apresentadas no presente capítulo, as conclusões do presente trabalho.

- A presente tese mostrou que o óxido de nióbio se apresentou como um excelente pigmento anticorrosivo nas circunstâncias de alta temperatura e na presença de gases como SO_2 e óleos de IAT's de elevados valores.
- A resina à base de silicato de potássio não apresentou resultados satisfatórios quando exposta por tempo prolongado em temperaturas de 500°C , uma vez que houve perda de aderência da tinta, em todos os corpos de prova ensaiados.
- Dentre as formulações de tintas à base de Nb_2O_5 que foram utilizadas, aquela à base de silicato de etila foi a que apresentou melhores resultados em relação à qualidade do filme formado, à resistência à temperatura e, principalmente quanto à presença de enxofre após os ensaios.
- Pelo fato de que a presença de um composto de nióbio e enxofre ser termodinamicamente pouco provável, a presença de enxofre detectada por EDS pode ser atribuída a porosidades e, em consequência da formação de sulfetos de ferro e outros compostos termodinamicamente mais estáveis.

CAPÍTULO 7

Sugestões para trabalhos futuros

- Estudos detalhados sobre as propriedades das tintas à base de Nb_2O_5 e das propriedades mecânicas dos respectivos filmes.
- Pesquisa de novas resinas que atuem em ambientes a altas temperaturas.
- Estudo de tintas formuladas com partículas de Nb_2O_5 da ordem de nanômetros: aumento do teor de pigmento e diminuição da porosidade do filme.

Bibliografia

- [1] GENTIL, V., *Corrosão*, 4ª ed., Rio de Janeiro, LCT, 2003.
- [2] RAMANATHAN, L. V., *Corrosão e seu Controle*. 1 ed, São Paulo, Hermes Editora Ltda, 1995.
- [3] FURTADO, P., *Introdução à Corrosão e proteção das Superfícies Metálicas*. Belo Horizonte, Imprensa Universitária da UFMG, 1981
- [4] GRABKE, H. J., “Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting”, *Materials and Corrosion*, v.49, pp.303-308, 1997.
- [5] SZKÁLOS, P., Mechanisms of metal dusting on stainless steel. Licentiate Thesis, SIMR/Department of Material Science and Engineering, Stockholm, Suíça, 2002.
- [6] POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*. Nace Houston, 1974.
- [7] CARVALHO, L. J., *Estudo do Comportamento de Revestimento à Base de Níobio Aplicados por Aspersão Térmica à Chama, na Corrosão de Aços ao Carbono em Presença de Ácidos Naftênicos e Sulfetos em Altas Temperaturas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [8] CARVALHO, L. J., *Estudo do Comportamento do Níobio em Presença de Petróleo com Elevado Índice de Acidez*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998.
- [9] FURTADO, P., *Introdução à Corrosão e proteção das Superfícies Metálicas*. Belo Horizonte, Imprensa Universitária da UFMG, 1981.
- [10] ANDRITSCHKY, M. “Protective Coatings on High Temperature Steel Applied by PVD Deposition Techniques”, *Journal of Materials Processing Technology*, v.53, pp.33-46, 1995.

- [11] RAPP, R.A. "Hot Corrosion of Materials". In: *Proceedings of an International Symposium Corrosion Science and Engineering*, pp.43-55, Bruxelles, March, 1989.
- [12] JOHN, C. R., et al., "Assessing Corrosion in Oil Refining and Petrochemical Processing", *Materials Research*, v.7, pp. 163-173, 2004.
- [13] FONTANA, M.G., *Corrosion Engineering*. 3 ed, Mc Graw-Hill Book Company, 1967.
- [14] UUSITALO, M.A., VUORISTO, P.M.J., MANTYLA, T.A. "High Temperature Corrosion of Coatings and Boiler Steels in Reducing Chlorine-Containing Atmosphere", *Surface & Coatings Technology* v.161, pp. 275-285, July, 2002
- [15] HONG, T., JEPSON, W.P. "Corrosion Inhibitor Studies in Large Flow Loop at High Temperature and High Pressure", *Corrosion Science*, V.43, pp. 1839-1849, 2001.
- [16] WANG, C., PAN, J. "Corrosion of Carbon Steel with NaCl Coating in Atmosphere Produced by Burning Emulsified Diesel Oil", *Materials Chemistry and Physics*, v.82, pp. 965-973, 2003.
- [17] KRITZER, P. "Corrosion in High-Temperature and supercritical Water and Aqueous Solutions: a Review", *The Journal of Supercritical Fluids*, v.00, pp. 1-31, 2003.
- [18] PIRON, D. L., *The Electrochemistry of Corrosion*. 2 ed Houston, Nace International, 1994.
- [19] COUPER "Oil and Gas J.", v.66, pp.82, 1968.
- [20] BUKTA, J. "Corrosion with Special Reference to Refineries and Petrochemical Plants", *Zâstita Materijalov*, v.20, pp. 109-119, 1972.
- [21] DERUNGS, W.A. "Naphthenic Acid Corrosion – Na Old Enemy of the Petroleum Industry", *Corrosion* v.12 pp.617, 1956.

- [22] GUTZEIT, J., "Naphthenic Acid Corrosion". In: *Corrosion*. Paper 156, Houton, NACE, 1976.
- [23] PIEHL, R. L. "Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units, *Materials Performance*, v. 27, n.1. pp. 37-43, 1998.
- [24] BABAIAN – KIBALA, E. et al., "Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings", *Materials Performance*, v. 22, n.4. pp. 50-55, 1993.
- [25] TEBALL, S. et al., "Critical Review of Naphthenic Acid Corrosion" In: *Corrosion*. Paper 380, Texas, 1999.
- [26] PAIVA, G.J.M., 1999, *As Técnicas de Perda de Massa e de Resistência Elétrica na Análise da Corrosão Naftênica em Laboratório e em Campo*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. Brasil.
- [27] ULMANN, F. *Enciclopédia de Química Industrial*, v.4, Gustavo Gili, Barcelona.
- [28] YÉPEZ, O., "Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid", *Fuel*, v.84, pp. 97- 104, 2005.
- [29] WU, X. et al., "Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid", *Wear*, v.256, pp. 133-144, 2004.
- [30] KANE, R.D., TRILLO, E., MALDONADO, J.G. "Naphthenic Acid Corrosion: Roles of Velocity, Alloying, Tan and Sulfur Species" In: *5º Congreso de Corrosion de La NACE Región Latinoamérica*, pp.274-281, Santiago, Outubro, 2003.
- [31] ALLINGER, J., CAVA, L., *De Jongh S. Química Orgânica*. Editorial Reverte, p.974, 1976.
- [32] MARCH, J. *Advanced organic chemistry*. New York, McGraw – Hill, 1977.

- [33] NUGGENT, M., DOBIS, J. "Experience with naphthenic acid corrosion in low TAN crudes", In: *Corrosion*. Paper 577, 1998.
- [34] BABAIAN, E., et al. In: *Corrosion*. Paper 631, 1993.
- [35] NUNES, L. P., LOBO, A. C. O. *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*. 2ª edição Rio de Janeiro, Interciência, 1998.
- [36] MORCILLO, M., ALMEIDA, E., FRAGATA, F. et al., *Cyted – Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica – Parte II*. 1 ed. Madrid, Gráficas Salué S.A., 2002.
- [37] FAZANO, C. A. T.V., *Tintas – Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies*, caps. 2 e 3.
- [38] GIANARDONI, A. L. C., GNECO, C., DINIZ, F. D. et al. *Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia*. 2ª edição, volume 2, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI), 1995.
- [39] BAUER, D. et al., *Corrosão e Tratamentos Superficiais dos Metais*. Edição da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), São Paulo, 1971.
- [40] KOGLER, R. A., AULT, P., FARSHON, C. L. "Environmentally Acceptable Materials for the Corrosion Protection of Steels Bridges", Final Report, junho 1988 – agosto 1995.
- [41] ELSNER, C. I. et al. "Evolution of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel", *Progress in Organic Coatings* v. 428, pp. 50 -62, 2003.
- [42] PARASHAR, G., SRIVASTAVA, D., KUMAR, P. "Ethyl Silicate Binders for High Performance Coatings", *Progress in Organic Coatings* v. 42, pp. 1-14, 2001.
- [43] SIS 055900, "Pictorial Surface Preparation Standards for Painting Steel Surfaces", 1967.

- [44] KARAKASCH, N. "Zinc Coating Review – 2000 and Beyond", *Corrosion Management*, Maio 2001.
- [45] MITCHELL, M. J. "Zinc Silicate or Zinc Epoxy as the Preferred High Performance Primer", *International protective Coatings*, Akzo Nobel.
- [46] CHEN, W. *et al.* "Development of Al – containing zinc-rich paints for corrosion resistance", *Applied Surface Science* v.187, pp. 154-164, 2002.
- [47] OWUSU, Y. A., "Physical-Chemical Study of Sodium Silicate as a Foundry Sand Binder", *Advances in Colloid and Interfaces Science* v. 18, pp. 57-91, 1982.
- [48] www.niobio.htm
- [49] GRAHAM, R. A., SUTHERLIN, R. C., "Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications". In: *Niobium – The Niobium Symposium 2001*, pp. 337-355, Flórida, Dez. 2001.
- [50] www.if.ufrj.br
- [51] TITHER, G., "Progress in Niobium Markets and Technology 1981 - 2001" In: *Niobium – The Niobium Symposium 2001*, pp. 1-25, Flórida, Dez. 2001.
- [52] SILVA, C. S. "DNPM/GO"
- [53] www.cbmm.com.br
- [54] D'ALKINE, C. V., SOUZA, L. M. M., NART, F. C. "THE ANODIC BEHAVIOUR OF NIOBIUM – I. THE STATE OF THE ART", *Corrosion Science*, v.34, pp. 109 –15, 1993.
- [55] ROBIN, A., "Comparative study of Nb, Nb – 10W, and Nb – 16Ta – 12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions", *Electrochimica Acta*, v.49, pp. 1915 – 1923, 2004.

- [56] COSTA, A. R., CRAIEVICH, A., VILAR, R. "Phase Transitions in Nb Rich Coating Prouced by Laser Alloying: a synchrotron radiation diffraction study", *Materials Science & Engineering* v. A336, pp. 215-218, 2002.
- [57] GUNZEL, R. *et al.* "Corrosion Protection of Titanium by Deposition of Niobium Thin Films", *Surface Coatings & Technology* v.116-119, pp. 1107-1110, 1999.
- [58] FENKER, M. *et al.*, "Deposition of NbN Thin Films onto High-Speed Steel Using Reactive Magnetron Sputtering for Corrosion Protective Applications", *Surface Coatings & Technology*, 2002.
- [59] TRAVALLONI, A. Depot eletrolytique de Niobium a partir de fluorures Founds – Aplication à la protection de l'acier doux et á la séparation niobium-tantale, D.Sc. These. L'Universite Pierre et Marie Curie-Paris 6.
- [60] GLUKNOVA, A. I. *et al.* "Investigation of the corrosion resistance and the eletrochemical and mechanical properties of Niobium-Titanium alloys", *Corrosion of Metals and Alloys*, v.2 Tomashov and Nirol'yabev, 1965.
- [61] KOFSTAD, P., *High-Temperature Oxidation of Metals*. New York, John Wiley & Sons, INC., 1966.
- [62] KAMADA, K., MUKAI, M., MATSUMOTO, Y. "Anodic dissolution of tantalum and niobium in acetone solvent with halogen additives for eletrochemical synthesis of Ta₂O₅ and Nb₂O₅ thin films", *Eletrochemica Acta*, v.49, pp. 321-327, 2004.
- [63] LEE, D. B. *et al.* "The High Temperature Sulfidation Behavior of Nb-Al-Si Coatings Sputter-deposited on a Stainless Steel". *Corrosion Science*, v. 38, pp. 2031-2042, 1996.
- [64] GESMUNDO, F. , *et al.*, *Oxid. Met.*, v.38 pp.465, 1992
- [65] MITSUI, H. *et al.* "The Sulfidation and Oxidation behavior of Sputter-deposited Amorphous Al-Nb Alloys at High Temperatures". *Corrosion Science*, v. 38, pp. 1431-1447, 1996.

- [66] GRZESIK, Z. et al. "The Sulfidation of Sputter-deposited Niobium- Base Aluminium Alloys". *Corrosion Science*, v. 37, pp. 1045-1058, 1995.
- [67] POURBAIX, M. et al. "Chemical and Eletrochemical Equilibria in the Presence of a Gaseous Phase – Sulfur-Iron", *Rapports Techniques* v. 150, Bruxelles, 1985.
- [68] N-1194, "Tinta de silicato inorgânico de zinco", Dez, 1995.
- [69] N-1661, "Tinta de zinco etil-silicato", Dez 1995.
- [70]NBR-11003 - Tintas – Determinação da aderência", 1990.
- [71] N-2231, "Tinta de Etil-Silicato de Zinco e Alumínio", Dez 1995.
- [72] ASTM G 31 Laboratory Immersion Corrosion Testing of Materials, In – Annual Book of ASTM Standards, v. 03.02, American Society for testing and Materials (ASTM), pp. 102-109, 1992.
- [73] ISO 4624, "Paints and Varnishes – Pull-off Test for Adhesion, 2001.

ANEXO 1

- **Formulação das tintas utilizadas no presente trabalho**

Primeiramente, fez-se a determinação do teor de sólidos por peso da tinta comercial que foi utilizada como base na formulação das tintas do presente trabalho e, posteriormente, o cálculo da densidade da resina.

- Sólidos por peso (solução de resina) = 20,1%
- Densidade da solução de resina = 1,149 g/cm³

1. Determinação do valor de PVC (Pigment Volume Content), ou seja, da concentração de pigmento em volume da tinta:

$$PVC = V_p / (V_p + V_r) \times 100$$

Onde:

PVC = concentração de pigmento, em %

V_p = volume de pigmento, em cm³

V_r = volume da resina, em cm³

Tinta comercial

Sólido (zinco)= m_z = 420g

ρ_z = densidade do zinco = 7,1 g/cm³

Líquido (solução de resina)= m_{sr} = 180g

ρ_{sr} = densidade da solução de resina = 1,149 g/cm³

$$V_p = m_z / \rho_z$$

$$\mathbf{V_p = 59,155 \text{ cm}^3}$$

$$V_r = V_{sr} - V_{\text{água}}$$

- Sólidos por peso (solução de resina) = 20,1%
- % de água = 79,9%

- Para 100 g de solução:

$$m_{\text{água}} = 79,9 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{água}} = 1,00 \text{ g/cm}^3$$

$$m_{\text{sr}} = 100 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{sr}} = 1,149 \text{ g/cm}^3$$

$$V_{\text{água}} = m_{\text{água}} / \rho_{\text{sr}}$$

$$V_{\text{água}} = 79,9 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{sr}} = m_{\text{sr}} / \rho_{\text{sr}}$$

$$V_{\text{sr}} = 87,032 \text{ cm}^3$$

$$V_r = 7,31 \text{ cm}^3, \text{ para } 100\text{g de solução}$$

$$\text{Para } 180 \text{ g de solução, } \mathbf{V_r = 12,84 \text{ cm}^3}$$

$$\mathbf{PVC = 82,17\%}$$

2. Determinação do valor do CPVC (Concentração Crítica do Pigmento em Volume) da tinta

$$\text{CPVC} = V_p / (V_p + V_{\text{oap}}) \times 100$$

Onde:

CPVC = Concentração Crítica do Pigmento em Volume, em %

V_p = volume de pigmento, em cm^3

V_{oap} = volume de óleo absorvido pelo pigmento (em 100g de pigmento), em cm^3

Obs: O óleo utilizado para o cálculo do V_{oap} é o óleo de linhaça comercial, cuja densidade é de $0,923 \text{ g/cm}^3$.

São apresentados, a seguir, os cálculos para a determinação do CPVC:

Para 100g de pigmento, temos:

$$V_p = m_p / \rho_p$$

$V_p = 14,085 \text{ cm}^3$

$V_{oap} = 6,501 \text{ cm}^3$

CPVC = 68,42%

PVC/CPVC = 1,20

A partir da razão PVC/CPVC encontrada acima, foram feitos os cálculos para definir a razão de mistura resina/pigmento das tintas neste trabalho formuladas.