

# ESTUDO DA CORROSÃO DO NIÓBIO EM MEIO METANÓLICO

Karen Alves de Souza Quelhas

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<sup>a</sup>. Eliane D'ELia., D Sc.

---

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D Sc.

---

Prof. Ladimir José de Carvalho, D Sc.

---

Prof. Alain Laurent Marie Robin, D Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2007

QUELHAS, KAREN ALVES DE SOUZA

Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio  
Metanólico

[Rio de Janeiro] 2007

XV, 90. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Corrosão do Nióbio

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda pela orientação, amizade e compreensão durante todo trabalho realizado.

À Prof<sup>a</sup>. Eliane D'ELia pela participação incessante ao longo do trabalho, dedicação e carinho. Meus agradecimentos por ter disponibilizado o Laboratório no Instituto de Química - UFRJ para a realização de quase todos os experimentos. Grata sou por todos amigos que encontrei e me ajudaram por lá.

Ao Prof. Alain Laurent Marie Robin por sua grande contribuição para a confecção dos corpos de prova e com a realização dos primeiros experimentos no Laboratório de Corrosão do DEMAR/EEL-FAENQUIL, bem como aos amigos e funcionários Jorge Luiz Rosa e Geraldo Prado que contribuíram para a confecção dos corpos de prova e preparações metalográficas.

Ao meu grande companheiro André Quelhas pela ajuda profissional, incentivo, compreensão e amor eterno.

Aos Prof. Lúcio Sathler e Prof. Ponciano pela colaboração ao longo do trabalho.

Aos técnicos Alecir, Flávio do Laboratório de Corrosão – COPPE e a todos do laboratório de micrografia, pela ajuda sempre incondicional.

Aos Amigos do Laboratório de Corossão: Luciana Brito, Leandro Rosa, Dayanne Dutra, Alison, Elisabeth Caruso, Zuleica Rezende, Flávia Jorlane e a todos que me acolheram com carinho, que contribuíram para a realização deste trabalho e com suas amizades.

Ao Prof. Lázaro do Laboratório da Puc-Rio, Prof. Ricardo Santelli do Laboratório de Geoquímica da UFF pela realização de análises importantes para o trabalho.

À Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia - CBMM pelo fornecimento das chapas de Nb.

À todos os outros profissionais que contribuíram indiretamente para a concretização deste trabalho.

À toda minha família pelo incentivo que sempre me proporcionou.

À CAPES pela ajuda financeira.

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

## ESTUDO DA CORROSÃO DO NIÓBIO EM MEIO METANÓLICO

Karen Alves de Souza Quelhas

Junho/2007

Orientador: Luiz Roberto Martins de Miranda.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O nióbio (Nb) é um material resistente à corrosão, principalmente em meios aquosos. Esta resistência é atribuída basicamente à formação de um filme de óxido ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ); ele tem características em geral, bastante protetoras e fortemente aderentes. Diante das suas propriedades e alta resistência à corrosão, e apesar do seu custo relativamente elevado, o Nb é um material que tem se destacado no cenário científico e tecnológico, podendo se tornar um material muito promissor para ser usado em vários tipos de indústrias. Neste trabalho, a corrosão do nióbio foi estudada em presença de metanol; o material foi submetido a diversos ensaios eletroquímicos, como medidas de potenciais em circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Utilizou-se uma solução de metanol em presença de diferentes eletrólitos suportes (HCl, LiCl e  $\text{LiClO}_4$ ) na ausência e presença de água. Verificou-se que o material é espontaneamente passivo em todas as soluções estudadas. Os eletrólitos suportes parecem influenciar diretamente nos resultados eletroquímicos e a adição de pequenos teores de água à solução metanólica é suficiente para passivar totalmente o material. Acima de um certo potencial o nióbio pode sofrer corrosão localizada, apresentando poucos pites, ou *pites arredondados* que são morfologicamente diferentes dos *pites ditos normais*.

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 THE CORROSION OF THE NIOBIUM IN METHANOLIC MEDIUM

Karen Alves de Souza Quelhas

June/2007

Advisor: Luiz Roberto Martins de Miranda

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

Niobium (Nb) is a material resistant to corrosion, mainly in aqueous solutions. This resistance is commonly attributed to the formation of an oxide film ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ); most of times this film has strong adherence, conferring corrosion protection. In spite of high prices of niobium, its singular resistance to corrosion has increased scientific and technological interest turning it into a very promising material to be used in several types of industries. In this work, the corrosion of the niobium was studied in methanol medium. The material was submitted to various electrochemical assays, as open-circuit potentials measurements, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. A methanol solution was used in the presence of different supporting electrolytes ( $\text{HCl}$ ,  $\text{LiCl}$  and  $\text{LiClO}_4$ ) and in the absence and presence of water. It was verified that the material is spontaneously passive in all studied solutions. The supporting electrolytes seem to directly influence the electrochemical results. The addition of small amounts of water in the methanolic solution passivated the whole material. Above a certain electrochemical potential niobium can suffer localized corrosion, presenting few *round pits*, or *pits* that are morphologically different of so called *normal pits*.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iii
<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	x
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xv
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>2.1 Histórico</b> .....	4
<b>2.2 Reservas e Produção</b> .....	5
<b>2.3 Exportação</b> .....	7
<b>2.4 Importação</b> .....	8
<b>2.5 Consumo Aparente</b> .....	8
<b>2.6 Preços</b> .....	9
<b>2.7 Propriedades do Nióbio</b> .....	10
2.7.1 Propriedades físicas e mecânicas.....	10
2.7.2 Resistência à corrosão do Nióbio.....	11
<b>2.8 Aplicações</b> .....	18
<b>2.9 Metanol</b> .....	20
2.9.1 Corrosão em meio de metanol.....	21
2.9.2 Estudo eletroquímico do nióbio em meio metanólico.....	24
<b>2.10 Corrosão por Pites</b> .....	24
<b>2.11 Passivação</b> .....	27
2.11.1 Crescimento dos óxidos.....	31
2.11.2 Estrutura e composição dos filmes passivos.....	33
2.11.3 Quebra da passividade.....	34
<b>2.12 Técnicas Eletroquímicas Aplicadas à Corrosão</b> .....	34
2.12.1 Medida do potencial de corrosão versus tempo.....	36
2.12.2 Método potenciodinâmico.....	36
2.12.3 Método de impedância eletroquímica.....	40

<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1 Amostras para Polarização Potenciodinâmica.....</b>	<b>44</b>
3.1.1 Preparação dos corpos de prova de Nb.....	44
3.1.2 Preparação dos corpos de prova de aço inoxidável 304 e 316....	45
<b>3.2 Célula Eletroquímica para Polarização Potenciodinâmica.....</b>	<b>45</b>
<b>3.3 Soluções Preparadas para os Ensaio Eletroquímicos.....</b>	<b>46</b>
3.3.1 Soluções de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ .....	46
3.3.2 Soluções de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ .....	46
3.3.3 Soluções de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .....	46
<b>3.4 Ensaio Eletroquímicos Potenciodinâmicos.....</b>	<b>47</b>
<b>3.5 Amostras de Nióbio para Polarização Potenciostática.....</b>	<b>49</b>
3.5.1 Preparação dos corpos de prova de Nb.....	49
<b>3.6 Célula Eletroquímica para Polarização Potenciostática.....</b>	<b>49</b>
<b>3.7 Ensaio Eletroquímicos Potenciostáticos.....</b>	<b>49</b>
<b>3.8 Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X</b>	<b>50</b>
<b>(XPS)</b>	
<b>3.9 Análise dos Íons de Nb.....</b>	<b>50</b>
<b>3.10 Análise dos Produtos de Oxidação do Metanol.....</b>	<b>50</b>
3.10.1 Spot test.....	50
3.10.2 Espectroscopia de infravermelho.....	51
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
<b>4.1 Corrosão do Nióbio em Meio de Metanol.....</b>	<b>52</b>
4.1.1 Comparação entre o Nb e os aços inoxidáveis 304 e 316.....	52
<b>4.2 Corrosão Localizada do Nb no Domínio Passivo.....</b>	<b>56</b>
4.2.1 Solução de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ .....	56
4.2.1.1 Ensaio de polarização potenciostática.....	56
4.2.1.2 Medidas do potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica	59
4.2.1.3 Medidas de impedância eletroquímica.....	63
<b>4.3 A Corrosão Localizada do Nb por Oxidação da Solução.....</b>	<b>64</b>
<b>Metanólica</b>	

4.3.2 Solução de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiCl}$ .....	64
4.3.2.1 Medidas do potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica	64
4.3.3 Solução de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiClO}_4$ .....	68
4.3.3.1 Medidas de potencial em circuito aberto e curva de polarização	68
4.4 Comparação entre o Nb e a Pt nas Soluções Metanólicas com Diferentes Eletrólitos Suportes	71
4.5 Determinação dos Produtos Formados Durante a Oxidação do Metanol	74
4.6 Resultados do Nb em Soluções Metanólicas com Diferentes Eletrólitos Suportes (0,4% de HCl, $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ de LiCl, $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiClO}_4$ )	76
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES</b> .....	81
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	83
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Lista de nobreza termodinâmica.....	2
Figura 2:	Preços do Óxido de Nióbio e liga FeNb (em US\$/t) 1988-2000.....	9
Figura 3:	Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Nb-H <sub>2</sub> O, a 25°C ...	12
Figura 4:	Curva de iso-corrosão (0,13 mm/ano) do Nb e outros materiais em soluções de ácido sulfúrico	14
Figura 5:	Curva de iso-corrosão (0,13 mm/ano) do Nb e outros materiais em soluções de ácido clorídrico.	14
Figura 6:	Comportamento dos materiais ensaiados em autoclave (T = 320°C e IAT = 1,33 mgKOH/g)	16
Figura 7:	Curvas de polarização do Nb e aço 316L em solução de 3% NaCl.....	18
Figura 8:	Principais aplicações do Nb.....	20
Figura 9:	Curvas de polarização anódica do nióbio.....	23
Figura 10:	Morfologia dos pites: pite profundo (a), pite ocluso (b) e pite hemisférico (c)	24
Figura 11:	Domínio de sensibilidade à corrosão por pites.....	25
Figura 12:	Curvas de polarização anódicas, obtidas em modo potenciodinâmico, dos aços inoxidáveis AISI 304, 304L e 316 em água natural de fonte	26
Figura 13:	Curvas de polarização esquemáticas mostrando a dissolução anódica de um material ativo ou passivo	29

Figura 14:	Variação esquemática da densidade de corrente parcial anódica em função do potencial de um metal passivável	30
Figura 15:	Representação esquemática das densidades de corrente anódica e catódica para o caso de um material que pode se passivar	31
Figura 16:	Formação do filme passivo.....	33
Figura 17:	Curvas de polarização anódica da liga Ti-4Al-4V em soluções 40% em massa de ácido nítrico a temperatura ambiente	37
Figura 18:	Curvas de polarização anódica da liga Ti-4Al-4V em soluções 20% e 60% em massa de ácido sulfúrico a temperatura ambiente	38
Figura 19:	Curvas de polarização catódica para Ti, Ti-45%Nb e Ti-50%Zr em HCl 5M desaerado a 37°C	39
Figura 20:	Modelo de circuito elétrico equivalente (modelo R-C) a uma interface simples metal/solução	41
Figura 21:	Diagramas de Nyquist e de Bode para o circuito da figura 20.....	43
Figura 22:	Esquema do eletrodo de trabalho.....	44
Figura 23:	Ilustração da amostra de aço inoxidável.....	45
Figura 24:	Aparato Experimental.....	48
Figura 25:	Imagens por microscopia óptica da superfície dos aços inoxidáveis 304 (a), 316 (b) e Nb (c) obtidas após ensaios de polarização em meio de CH <sub>3</sub> OH + 0,13 mol L <sup>-1</sup> de LiCl	53
Figura 26:	Potenciais em circuito aberto em CH <sub>3</sub> OH+ 0,13 mol L <sup>-1</sup> de LiCl	54

Figura 27:	Curvas de polarização anódica dos aços inoxidáveis 304, 316 e Nb obtidas em meio de $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiCl}$	54
Figura 28:	Resultado da análise de XPS realizada na superfície do Nb antes do ensaio eletroquímico	55
Figura 29:	Fotografias das amostras de Nb antes ((a) e (b)) e após ((c) e (d)) polarização potencioestática por 32 horas no potencial de +400mV x ECS em meio de $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$ de $\text{HCl}$	57
Figura 30:	Diagrama de E-pH para o sistema Nb- $\text{H}_2\text{O}$ a 25,75 e 95°C.....	58
Figura 31:	Resultados das medidas de potencial em circuito aberto nas soluções de $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$ de $\text{HCl} + x\%$ de $\text{H}_2\text{O}$ (v/v) ( $x\% = 0; 0,1; 0,5; 5; 10$ e 50)	59
Figura 32:	Curvas de polarização do Nb em soluções de $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$ de $\text{HCl} + x\%$ de $\text{H}_2\text{O}$ (v/v) ( $x\% = 0; 0,1; 0,5; 5; 10$ e 50)	59
Figura 33:	Resultados das densidades de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr.}}$ ) do Nb em função do teor de água	61
Figura 34:	Resultados das densidades de passivação ( $i_{\text{pass.}}$ ) do Nb em função do teor de água	62
Figura 35:	Imagens da superfície do Nb após os ensaios eletroquímicos em $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$ de $\text{HCl} + x\%$ de $\text{H}_2\text{O}$ ( $x = 0$ (a), $x = 0,1$ (b), $x = 0,5$ (c))	63
Figura 36:	Diagrama de Nyquist os ensaios de impedância do Nb em soluções de $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$ de $\text{HCl} + x\%$ de $\text{H}_2\text{O}$ (v/v) ( $x\% = 0; 0,1; 0,5; 5; 10$ e 50)	64

- Figura 37: Resultados das medidas de potencial em circuito aberto do Nb em 65  
soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl} + x\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) ( $x\% =$   
0; 0,5; 2; 8 e 10)
- Figura 38: Curvas de polarização do Nb em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  65  
de  $\text{LiCl} + x\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,5; 2; 8$  e 10)
- Figura 39: Resultados das densidades de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr.}}$ ) do Nb em 67  
função do teor de água
- Figura 40: Resultados das densidades de corrente de passivação ( $i_{\text{pass.}}$ ) do Nb em 67  
função do teor de água
- Figura 41: Imagens da superfície do Nb após os ensaios eletroquímicos em 68  
soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl} + \%x$  de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$  (a),  $x$   
 $= 0,5$  (b),  $x = 2$  (c),  $x = 8\%$  (d))
- Figura 42: Resultado das medidas de potenciais em circuito aberto (a) e da curva 69  
de polarização anódica (b) do Nb em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$   
de  $\text{LiClO}_4$
- Figura 43: Resultado das medidas de potenciais em circuito aberto (a) e da curva 69  
de polarização anódica (b) do Nb em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  
 $\text{LiClO}_4$
- Figura 44: Imagens microscópicas da superfície do Nb, feitas após os ensaios 70  
eletroquímicos nas soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (a) e  
 $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (b)
- Figura 45: Imagens obtidas por MEV, após os ensaios eletroquímicos nas 71  
soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (a) e  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol}$   
 $\text{L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (b)

Figura 46:	Resultados das curvas de polarização anódica do Nb e da Pt na solução de CH <sub>3</sub> OH + 0,4% de HCl, meio aerado, $v = 10\text{mV/s}$	71
Figura 47:	Resultados das curvas de polarização anódica do Nb e da Pt na solução de CH <sub>3</sub> OH + 0,13 mol L <sup>-1</sup> de LiCl, meio desaerado, $v = 0,33\text{ mV/s}$	72
Figura 48:	Resultados das curvas de polarização anódica do Nb e da Pt na solução de CH <sub>3</sub> OH + 0,13 mol L <sup>-1</sup> de LiClO <sub>4</sub> , meio desaerado, $v = 0,33\text{ mV/s}$	72
Figura 49:	Resultados das curvas de polarização anódica do Nb e da Pt na solução de CH <sub>3</sub> OH + 0,5 mol L <sup>-1</sup> de LiClO <sub>4</sub> , meio desaerado, $v = 0,33\text{ mV/s}$	73
Figura 50:	Espectros de infravermelho realizados antes e depois dos ensaios eletroquímicos	75
Figura 51:	Curvas de polarização anódica do Nb em diferentes eletrólitos suportes	77
Figura 52:	Curva de polarização do Nb em meio de ácido fórmico.....	79
Figura 53:	Curva de polarização do Nb em meio de formaldeído.....	80

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1:	Total das Reservas oficialmente aprovadas de nióbio (pirocloro)-2000	5
Tabela 2:	Reservas e produção do Nb.....	6
Tabela 3:	Capacidade de produção da CBMM.....	7
Tabela 4:	Principais estatísticas do Brasil.....	9
Tabela 5:	Propriedades físicas do nióbio.....	11
Tabela 6:	Propriedades mecânicas do nióbio.....	11
Tabela 7:	Dados de corrosão do Nb em meios aquosos.....	13
Tabela 8:	Comparação qualitativa do Nb com Zr, Ta e Ti em diferentes meios.....	17
Tabela 9:	Principais propriedades do metanol.....	20
Tabela 10:	Resultado da análise de ICP realizada no eletrólito (CH <sub>3</sub> OH + 0,4% HCl) após a polarização potencioestática do Nb	56
Tabela 11:	Valores das densidades de corrente de corrosão do Nb em função do teor de água (CH <sub>3</sub> OH + 0,4% de HCl + x% de H <sub>2</sub> O)	61
Tabela 12:	Valores das densidades de corrente de corrosão do Nb em função do teor de água (CH <sub>3</sub> OH + 0,13 mol L <sup>-1</sup> de LiCl + x% de H <sub>2</sub> O)	66

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Dentre as teorias que explicam a passivação de uma interface e sua corrosão destacam-se as escolas que associam à superfície a presença de um filme, e aquelas que se baseiam nas propriedades de um adsorbato, como uma primeira camada, sem a necessidade de haver um filme de óxido na interface. Embora, tal discussão possa parecer acadêmica em face da aparelhagem sofisticada disponível hoje em dia, certos fenômenos de passivação são, por vezes, bastante surpreendentes quando se consideram elementos como o tântalo e o nióbio.

Como é sabido, o nióbio (Nb) é um metal não nobre, na lista de nobreza termodinâmica [1] ele situa-se abaixo de vários materiais. O mesmo ocorre com o tântalo. Contudo em termos práticos, ambos os elementos ocupam posições de destaques situando-se abaixo do ródio e superior à platina e ao próprio ouro. A lista de nobreza termodinâmica é apresentada na figura 1 ilustrando tais comentários.

A excelente resistência à corrosão do Nb em diversos meios é atribuída, pela literatura, à presença de um filme superficial de óxido estável ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), protetor e fortemente aderente que se forma instantaneamente ao ar [2].

Diante das suas aplicabilidades e alta resistência à corrosão, apesar do seu custo relativamente elevado, o Nb é um material que tem se destacado no cenário científico e tecnológico [3].

A escolha do material adequado para os equipamentos, conexões e linhas, projetos e operação controlada, constituem as maiores armas de controle do processo corrosivo.

O Nb, sendo um material muito resistente à corrosão em diversos meios, torna-se um material muito promissor para ser usado em vários tipos de indústrias.

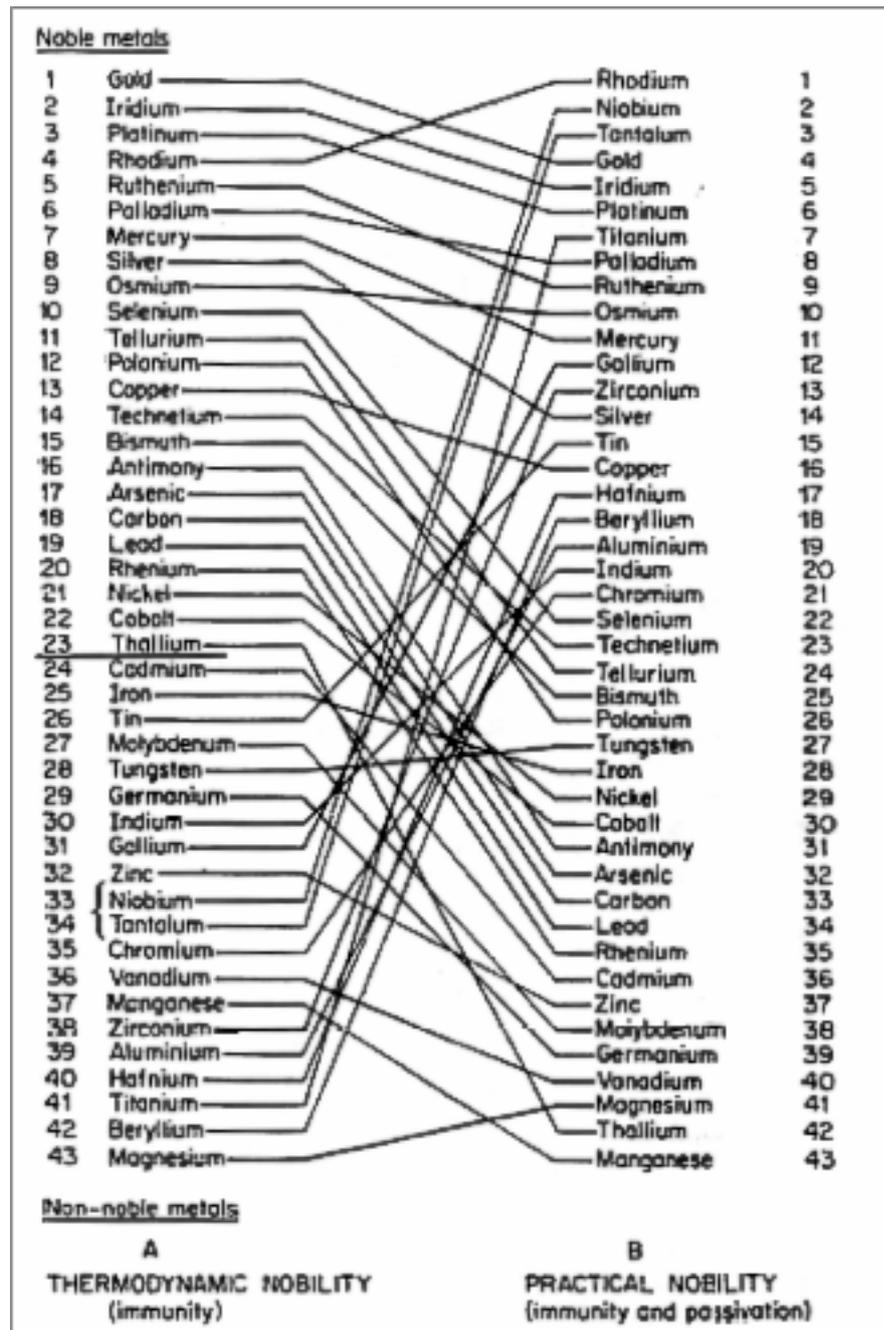


Figura 1: Lista de nobreza termodinâmica [1]

Alguns trabalhos relacionados com o comportamento do Nb puro e suas ligas em diversos meios foram publicados [4-21], na maioria deles, pode-se verificar a boa resistência à corrosão, principalmente em meio aquoso.

É importante notar, entretanto, que segundo o trabalho de Palit [22] realizado em 1978, em meio não aquoso, o autor verificou que o Nb em meio metanólico na presença de cloreto é atacado localmente, sob a forma de pites.

O interesse principal do uso do metanol como eletrólito refere-se a dois fatos: primeiro, a incidência de corrosões localizadas no nióbio, previamente referidas por Palit [22] e segundo, a crescente importância que o metanol vem assumindo devido à utilização em células a combustíveis e perspectivas de emprego na indústria automotiva.

O objetivo do presente trabalho é estudar o comportamento eletroquímico do Nb em meio metanólico e caracterizar a corrosão localizada do Nb, suas causas, conseqüências e possíveis mecanismos.

No item revisão bibliográfica, são abordadas inicialmente informações históricas e econômicas, as propriedades físicas, mecânicas e de resistência à corrosão do Nb em vários meios, as principais técnicas eletroquímicas utilizada neste trabalho e dados da literatura em relação a soluções metanólicas.

No presente trabalho serão utilizadas principalmente técnicas eletroquímicas (medidas de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica). Os resultados foram analisados em função do eletrólito suporte empregado e dos teores de água adicionados.

## CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### *2.1 Histórico [23,24]*

Charles Hatchet, em 1801, na Inglaterra foi quem descobriu um novo elemento que estava exposto no Museu Britânico na forma de minério juntamente com o Fe. Como o mineral veio dos EUA ele nomeou o elemento de colúmbio, em homenagem à América.

Em 1844 Heinrich Rose separou um elemento de uma amostra de tântalo, que para ele era novo e o batizou de nióbio em referência a Níobe, filha do mítico Rei Tântalo.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em 1948 referendou que o novo elemento, de número atômico 41, se chamasse nióbio, embora em alguns países ainda se utilize o nome de colúmbio.

Na década de 30 o único minério encontrado era na forma de colombita-tantalita, sendo considerado um subproduto da extração do tântalo até o início dos anos 50.

Com as descobertas das reservas de pirocloro e a viabilidade técnica do seu aproveitamento no início da década de 60, houve uma mudança no cenário de oferta, preços e nas disponibilidades dos mercados.

Na mesma época, Woodhead descobriu que a adição de pequenas quantidades de nióbio (Nb) ao aço carbono melhorava consideravelmente as propriedades deste (resistência mecânica e tenacidade), despertando assim, enormes interesses gerando muitas pesquisas.

## 2.2 Reservas e Produção

Como citado anteriormente, o nióbio ocorre na natureza sob a forma de colombita-tantalita, ou associada a carbonatitas de maciços alcalinos, constituindo-se o mineral pirocloro tantalita, sendo este o mais disponível.

As reservas nacionais estimadas de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), aprovadas pelo Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), totalizam 212.487.575 t de minério, com teor médio de 2,02% ou 4.302.248 t de nióbio contido. Elas estão localizadas nos Estados de Minas Gerais (73,11%), Amazonas (25,42%) e Goiás (1,47%). A tabela 1 apresenta o total das reservas oficialmente aprovadas de nióbio (Pirocloro) em 2000 [25].

O maior percentual de participação dos Estados, em relação à soma de suas reservas medida, indicada e inferida encontra-se no Amazonas, onde as reservas de nióbio representam 87,36% (São Gabriel da Cachoeira) do total do país, em seguida encontram-se 12,47% em Minas Gerais (Araxá-391.993.876 t e Tapira-21.590.000 t) e 0,18% em Goiás (Ouvidor-3.870.047 t e Catalão-1.997.476 t).

Tabela 1: Total das Reservas oficialmente aprovadas de nióbio (tonelada) (pirocloro)-2000 [25]

<b>Total das Reservas Oficialmente Aprovadas de Nióbio (Pirocloro) – 2000</b>						
UF	Medida					
	Minério	Contido em $\text{Nb}_2\text{O}_5$	Teor (%)	Indicada	Inferida	Total
MG	168.244.052	3.145.205	1,87	56.023.406	189.316.418	413.583.876
AM	38.376.000	1.093.716	2,85	200.640.000	2.658.892.800	2.897.908.800
GO	5.867.523	63.327	1,08			5.867.526
Total	212.487.575	4.302.248	2,02	256.663.406	2.848.209.218	3.317.360.202

Com relação às reservas mundiais em 2003, apresentadas na tabela 2, o Brasil concentrou 97,5%, sendo o restante o Canadá e a Austrália [26]. A Austrália centraliza-se na obtenção do nióbio como subproduto do tântalo, a partir de reservas de columbita-tantalita, não apresentando, assim, significativos volumes de produção.

O Brasil mantém a liderança na oferta de nióbio no cenário mundial, produzindo 91% do total, seguido pelo Canadá com 8,2% da produção. A Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM), a Mineração de Catalão de Goiás e a canadense Cambior são as empresas que apresentam participação relevante na extração do minério e produção do nióbio.

Tabela 2: Reservas e produção do Nb [26]

DISCRIMINAÇÃO	RESERVAS <sup>(2)</sup> (10 <sup>3</sup> t)		PRODUÇÃO <sup>(1)</sup> (t)			
	Países	2003 <sup>(r)</sup>	(%)	2002 <sup>(p)</sup>	2003 <sup>(p)</sup>	(%)
Brasil		4.552	97,5	39.520	37.707	91,0
Canadá <sup>*</sup>		87	1,9	3.410	3.400	8,2
Congo (Kinshasa)		-	-	50	50	0,1
Austrália		29	0,6	290	250	0,6
Nigéria				30	30	0,1
Outros países				-	-	
<b>TOTAL</b>		<b>4.668</b>	<b>100,0</b>	<b>43.300</b>	<b>41.580</b>	<b>100,0</b>

Fontes: DNPM-DIRIN, Mineral Commodity Summaries - 2004.

\*Obs.: Por não estarem disponíveis, os dados são referentes ao ano base 2002 do Mineral Commodity Summaries-2003.

(1) Dados referentes a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no minério.

(p) Preliminar

(-) Não disponível

(2) Reservas medidas e indicada

(r) Revisado

A CBMM é a única empresa do setor que opera desde a mina até a produção de produtos de nióbio de alto valor agregado, incluindo o óxido, ligas de grau vácuo (FeNb e NiNb) e nióbio metálico. Em 2000 a CBMM produziu 31.190 t de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, totalizando 84,95% do total da produção nacional.

A capacidade de produção destas duas empresas brasileiras é de aproximadamente 50 mil t/ano de concentrado. A tabela 3 apresenta a capacidade de produção da CBMM [26].

As reservas de Nb são suficientes para sustentar os níveis projetados de demanda por mais de dois séculos, o que, mesmo em face da projeção de expansão na quantidade

demandada, não justifica a priorização de investimentos em pesquisa mineral. O comportamento da demanda de nióbio depende do sucesso da pesquisa de novas aplicações em longo prazo.

Tabela 3: Capacidade de produção da CBMM [26]

<b>Unidade Industrial</b>		<b>Capacidade (ton/ano)</b>	<b>Processo</b>
Concentração		84.000	Flotação
Refino do concentrado		75.000	Pirometalurgia
Britagem e Empacotamento		45.000	Automatizado
Produtos	Óxido - alta pureza	3.000	Processo Próprio
	Óxido – grau ótico	250	Processo Próprio
	Ferronióbio	45.000	Redução Aluminotérmica - Forno Elétrico
	Ligas Grau Vácuo	2.000	Redução Aluminotérmica - Reator Aberto
	Nióbio Metálico	210	Forno de Feixe de Elétrons

### **2.3 Exportação [25]**

Os principais destinos de semimanufaturados de ferro-nióbio em 2003 foram para a União Européia (39%), Ásia (Oriente Médio, 30%) e os Estados Unidos (21%), sendo a Holanda, o Japão, os Estados Unidos, a Alemanha e a China os países que mais consomem o metal.

Entre os anos de 2001 a 2003 verificou-se uma estabilidade em relação à exportação (em toneladas) de liga de ferro-nióbio. Já com o óxido de nióbio verificou-se uma diminuição na sua exportação.

## ***2.4 Importação***

Foi constatada a entrada no país de semimanufaturados de ferro-nióbio originados da Rússia (44%), África do Sul (36%), Suécia (6%), Áustria (6%) e Reino Unido (4%), mesmo sendo o Brasil auto-suficiente e líder mundial de nióbio. Em 2002, conforme apresentado na tabela 4, verificou-se a importação de 5 t de liga ferro-nióbio [25].

## ***2.5 Consumo Aparente [25,26]***

Somente 10% do total da produção nacional de nióbio é consumido pelo mercado interno, sendo distribuído entre a Acesita-Aços Especiais Itabira, a Usiminas, a Cosipa-Cia Siderúrgica Paulista, a Cia Siderúrgica Nacional, a Mannesmann, a Belgo Mineira, a Siderúrgica Barra Mansa, Gerdau e os Aços Vilarés.

O perfil de consumo do mercado de nióbio distribui-se da seguinte forma: 75% do nióbio consumido destinam-se aos aços microligados, sob a forma de ferro-nióbio.

Através da tabela 4 constata-se que o maior consumo aparente da liga ferro-nióbio foi observado em 2001 (6.525 t), já para o óxido verificou-se um destaque do consumo no ano de 2002 (7.204 t) [26].

Tabela 4: Principais estatísticas do Brasil [26]

Discriminação		2001 <sup>(r)</sup>	2002 <sup>(r)</sup>	2003 <sup>(p)</sup>
Produção:	Concentrado(1) (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> contido) (t)	37.652	39.520	37.707
	Liga Fe-Nb(2) (t)	24.864	24.174	24.875
	Óxido de Nióbio (t)	2.632	7.421	5.064
Exportação:	Liga Fe-Nb(2) (t)	18.339	18.405	21.710
	(103 US\$-FOB)	242.024	237.595	273.452
	Óxido de nióbio (t)	903	217	340
Importação:	(103 US\$-FOB)	13.986	4.158	5.860
	Liga Fe-Nb(2) (t)	0	5	0
	(103 US\$-FOB)	0	41	0
Consumo Aparente:	Liga Fe-Nb(2) (t)	6.525	5.774	3.165
	Óxido de Nióbio (t)	1.729	7.204	4.724
Preço Médio *:	Liga Fe-Nb(2) (US\$/t-FOB)	13.197	12.909	12.596
	Óxido de nióbio (US\$/t-FOB)	15.488	19.161	17.235

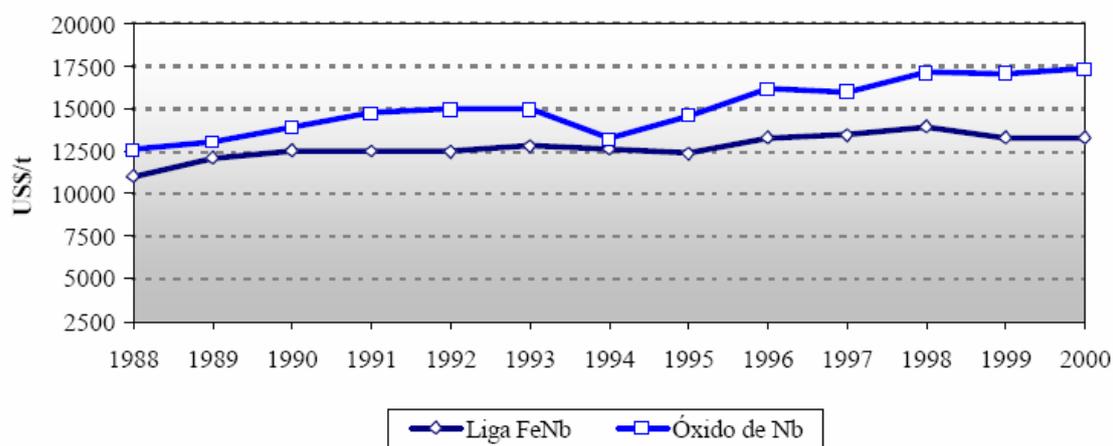
Fontes: DNPM-DIRIN; MDIC-SECEX, CBMM

(1) Dados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contido no concentrado; (2) Dados em Nb contido na liga; (r) revisado, (p) preliminar.

\* Preço Médio base exportação.

## 2.6 Preços [25,26]

Conforme mostra a figura 2 pode-se verificar que entre os anos de 1988 a 2000 ocorreu uma estabilidade relativa na evolução dos preços do óxido de nióbio e da liga ferro-nióbio [25]. Nos anos de 1994 e 1995 o preço do óxido do nióbio teve uma queda significativa devido à recessão da indústria siderúrgica, refletindo também no mercado de ligas ferro-nióbio.



Fonte: DNPM/DIRIN

Figura 2: Preços do Óxido de Nióbio e liga FeNb (em US\$/t) 1988-2000 [25]

Comparando os valores anteriores (1988-2000, figura 2) (preço médio – 12.760 US\$/t-FOB) com os atuais (2001-2003, tabela 4) (preço médio-12.900 US\$/t-FOB), não se observa nenhum aumento significativo para a liga ferro-nióbio. Entre os anos de 2001 a 2003 o preço médio do óxido de nióbio esteve em 17.290 US\$/t-FOB verificando um pequeno acréscimo entre o preço médio dos anos 1988 até 2000 (15.060 US\$/t-FOB), devido a um aumento ocorrido em 2002.

## ***2.7 Propriedades do Nióbio***

### *2.7.1 Propriedades físicas e mecânicas*

O Nb é um metal que possui elevado ponto de fusão (2468°C), sendo classificado como metal refratário. Pertence ao mesmo grupo do vanádio e do tântalo, apresentando a menor densidade (8,55 g/cm<sup>3</sup>) entre os metais refratários de uso industrial, o que favorece o seu uso onde o peso é crítico. Na tabela 5 podem-se verificar as propriedades físicas do Nb [23, 27-30].

Seu número atômico é 41, tem cor cinza e quando polido brilha lembrando a platina. Sua estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (ccc) permite um fácil deslizamento das camadas permitindo assim, que o metal puro seja mole e dúctil.

A sua baixa seção de choque para neutros térmicos torna-o atrativo para a construção de reatores nucleares.

As propriedades mecânicas do Nb, apresentadas na tabela 6 são comparáveis àquelas tais como as do Ti, V e Ta [23, 27- 30].

As propriedades físicas e mecânicas do Nb dependem fortemente da pureza do metal, sendo esta relacionada principalmente com a presença de elementos intersticiais, como O, N, C e H.

Tabela 5: Propriedades físicas do nióbio [23, 27-30]

Número atômico	41
Peso atômico	92,91
Volume atômico (cm <sup>3</sup> /g-atomo)	1,47
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	8,55
Estrutura cristalina	ccc
Parâmetro de rede a 20°C (Å)	3,294
Ponto de fusão (°C, F)	2468, 45
Ponto de ebulição (°C)	5127
Calor específico a 15°C (J.g <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> )	0,268
Condutividade térmica a 0°(J.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> . °C)	0,523
Coefficiente de expansão linear (°C <sup>-1</sup> )	6,8-7,0 x 10 <sup>-6</sup>
Calor de sublimação a 20°C (K.cal/g-atomo)	170,9
Calor de combustão a 20°C (cal/g)	2379
Resistividade elétrica a 20°C (μΩ.cm)	13,2-14,8
Choque para neutros térmicos (barns)	1,1

Tabela 6: Propriedades mecânicas do nióbio [23, 27-30]

Módulo de elasticidade (GPa)	1,034
Coefficiente de Poisson	0,38
Dureza (HV)	77-170
Tensão de escoamento (MPa)	100-275
Limite de resistência à tração (MPa)	170-550
Alongamento (%)	15-40

### 2.7.2 Resistência à corrosão do nióbio

A resistência à corrosão do Nb em diversos meios, incluindo aqueles altamente corrosivos, deve-se basicamente pela formação de um filme superficial de óxido que se forma espontaneamente ao ar ou em presença de umidade; ele tem características bastante protetora e fortemente aderentes.

A figura 3 mostra o diagrama de Pourbaix a 25°C do sistema Nb-H<sub>2</sub>O [31]. Este diagrama representa as condições de estabilidade termodinâmica e seus derivados que possam existir na presença de água e soluções aquosas livres de substâncias capazes de formarem complexos solúveis ou compostos insolúveis com o Nb.

Através do diagrama observa-se que em toda faixa de pH há uma tendência do metal de se passivar, tanto em meios redutores quanto em oxidantes apresentando o domínio de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

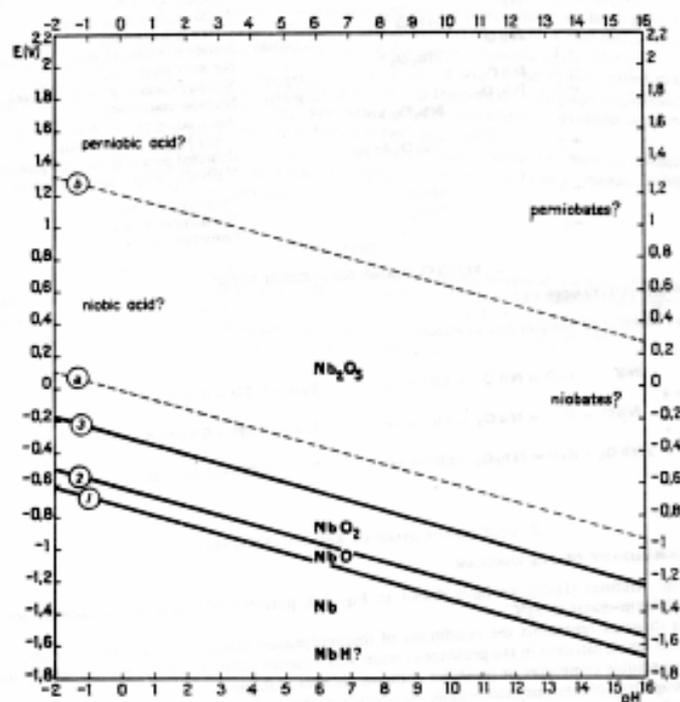
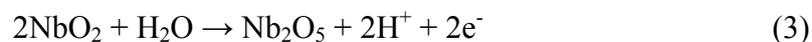
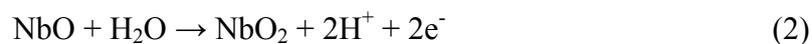
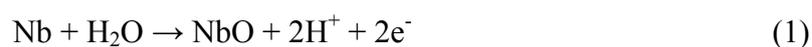


Figura 3: Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O, a 25°C [31]

Verifica-se a formação dos óxidos NbO, NbO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de acordo com as seguintes reações (9):



Os óxidos NbO e o NbO<sub>2</sub> são instáveis em água e em soluções aquosas, já o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta estabilidade termodinâmica em presença de água, ácidos não complexantes, soluções neutras e alcalinas, podendo ser atacado por ácido fluorídrico concentrado formando complexos fluorados ou oxifluorados.

Em soluções de carbonatos alcalinos e em álcalis a altas temperaturas o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  transforma-se em niobatos e poliniobatos, com a fórmula geral  $\text{MNbO}_3$  (onde M representa um radical de metal monovalente). O niobato quando oxidado por peróxido de hidrogênio é convertido a perniobato ( $\text{M}_3\text{NbO}_8$ ) [31].

A tabela 7 apresenta dados de corrosão do Nb em diferentes meios aquosos [28,29].

Tabela 7: Dados de corrosão do Nb em meios aquosos [28,29]

Meio	Concentração (% em massa)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão mm/ano
Ácido sulfúrico	40	ebulição	0,5
Ácido clorídrico	37	25	0,025
Ácido nítrico	70	250	0,025
Ácido fosfórico	85	88	0,125
Ácido acético	5-99,7	ebulição	-
Ácido oxálico	10	ebulição	1,25
Hidróxido de sódio	1-40	25	0,125
Cloreto de alumínio	25	ebulição	0,005
Bicarbonato de potássio	10	ebulição	0,5
Cloreto de sódio	Saturado e pH=1	ebulição	0,025
Água do mar	natural	ebulição	
Brometo	vapor	20	0,025
Peróxido de hidrogênio	30	ebulição	0,5

O Nb é resistente a muitos ácidos minerais e orgânicos a todas as concentrações abaixo de 100°C, exceto ácido fluorídrico. Apresenta boa resistência em condições oxidantes, é completamente resistente a ácido nítrico a 70% em 250°C e mostra também bom desempenho em meios de ácido fosfórico.

Em soluções de ácido sulfúrico, a baixas concentrações e à temperatura ambiente, o material demonstra boa resistência à corrosão, sendo que, a altas concentrações, ele pode se fragilizar. Em temperaturas elevadas, com concentração acima de 40%, o Nb é corroído rapidamente. A figura 4 mostra a curva de iso-corrosão (0,13 mm/ano) do Nb e outros materiais em soluções de ácido sulfúrico [28].

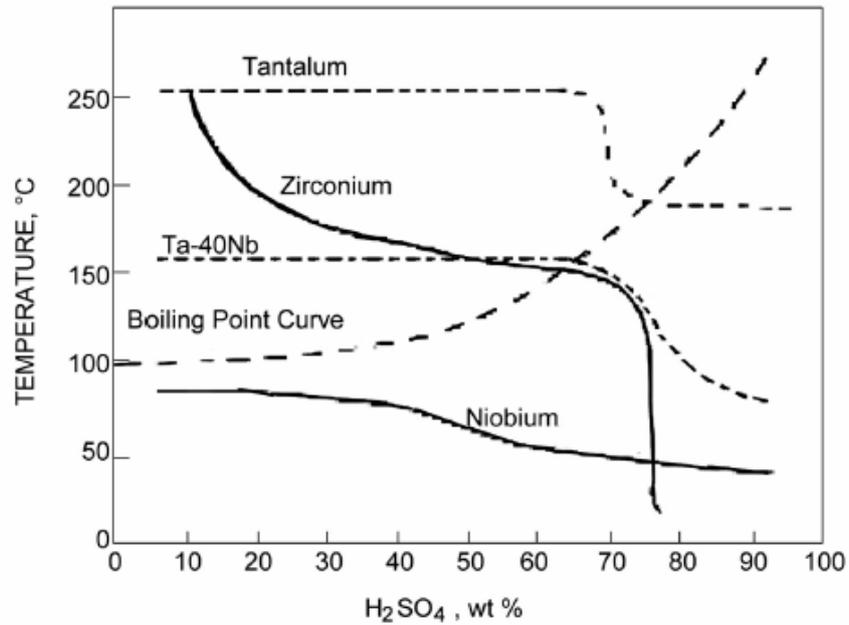


Figura 4: Curva de iso-corrosão (0,13 mm/ano) do Nb e outros materiais em soluções de ácido sulfúrico [28]

A figura 5 apresenta igualmente a curva de iso-corrosão (0,13 mm/ano) do Nb e outros materiais, em soluções de ácido clorídrico, podendo observar uma boa resistência do Nb em meio de HCl acima do ponto de ebulição até a concentração de 13% e a concentrações maiores a baixa temperatura [28].

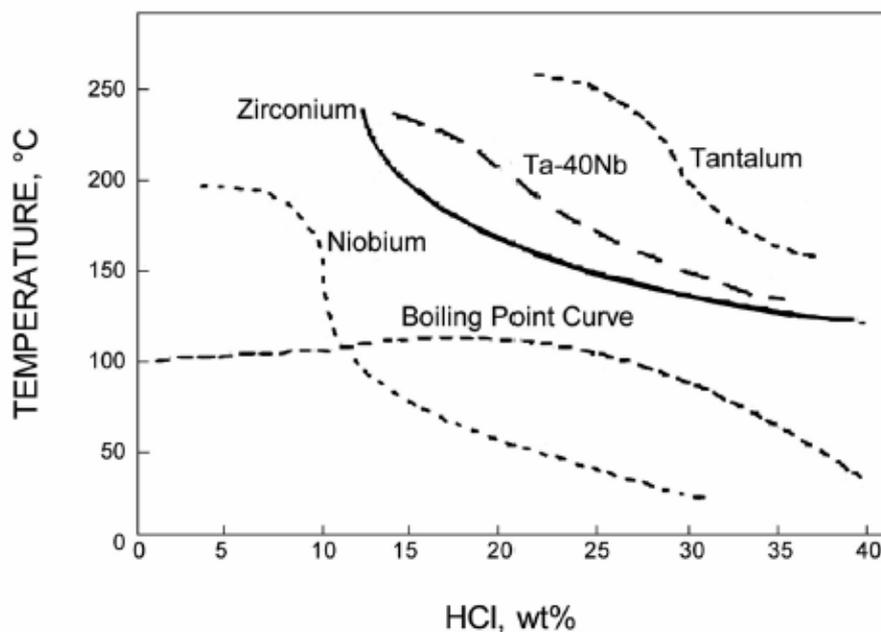


Figura 5: Curva de iso-corrosão (0,13 mm/ano) do Nb e outros materiais em soluções de ácido clorídrico [28]

Em soluções alcalinas, à temperatura ambiente, o Nb apresenta uma boa resistência, mas às altas temperaturas o material é atacado; em soluções concentradas o material sofrerá fragilização mesmo a temperaturas ambientes.

Soluções salinas não atacam, em geral, o Nb, exceto quando ocorre a hidrólise para formar álcalis. O material é resistente à solução de cloretos, mesmo na presença de agentes oxidantes, não é corroído em soluções de cloreto férrico 10% à temperatura ambiente e resiste ao ataque da água do mar.

O Nb é também resistente a outros meios incluindo brometos, banhos de cromo e peróxido de hidrogênio. O brometo aquoso é um meio altamente corrosivo a vários materiais, o Nb tem mostrado boa resistência à corrosão em meios de brometo gasoso e líquido, sendo utilizado para estocagem e transporte tanto do brometo líquido quanto do gasoso.

O Nb é resistente ao ataque de vários metais líquidos (bismuto, gálio, lítio, mercúrio, sódio, potássio, urânio e zinco) a temperaturas relativamente altas. Excessivas quantidades de impurezas gasosas (oxigênio no meio líquido) reduzem esta resistência, tornando o material susceptível à corrosão.

Na presença de oxigênio puro a 390°C o ataque é severo, causando a fragilização do material por difusão. A 350°C tem-se a reação do Nb com nitrogênio; a 300°C ele reage com vapor d'água, a 250°C com hidrogênio, dióxido e monóxido de carbono. A 100°C o Nb é inerte a vários gases.

Carvalho [32], em sua tese de M.Sc., fez uma pesquisa sobre corrosão naftênica usando ensaios em autoclave. Neste trabalho foram feitos ensaios para testar a resistência do Nb metálico em petróleo com IAT igual a 1,33 mg KOH/g. As taxas de corrosão encontradas para o Nb foram bem inferiores às aquelas encontradas para os outros aços utilizados, conforme mostra a figura 6 [32].

Robin A. e Rosa J.L. [19] apresentaram resultados sobre a resistência do Nb, Ta, ligas Nb-20, 40, 60 e 80%Ta em meio de HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Foram feitas medidas de taxa de corrosão utilizando a técnica de perda de massa variando a concentração dos ácidos, tempo de exposição e temperatura; para todos os experimentos não foi verificada a ocorrência de corrosão localizada, somente a uniforme.

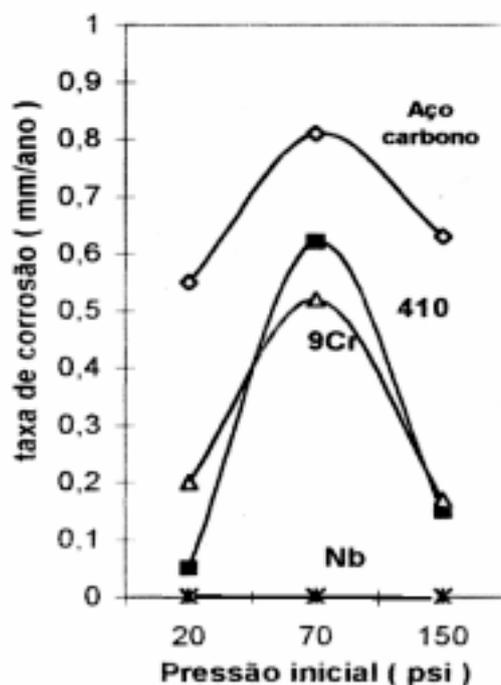


Figura 6: Comportamento dos materiais ensaiados em autoclave (T = 320°C e IAT = 1,33 mgKOH/g) [32]

A tabela 8 compara qualitativamente o comportamento à corrosão do Nb com outros materiais (Zr, Ta e Ti) em diferentes meios [29].

Tabela 8: Comparação qualitativa da resistência à corrosão do Nb com Zr, Ta e Ti em diferentes meios [29]

<b>Meio</b>	<b>Nióbio</b>	<b>Zircônio</b>	<b>Tântalo</b>	<b>Titânio</b>
HCl	regular	excelente	excelente	ruim
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	regular	bom	excelente	ruim
Oxidante sem Cl <sup>-</sup>	excelente	excelente	excelente	excelente
Oxidante com Cl <sup>-</sup>	excelente	ruim	excelente	excelente
HNO <sub>3</sub>	excelente	excelente	excelente	bom
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	bom	excelente	excelente	bom
Ácido com F <sup>-</sup>	bom	ruim	ruim	ruim
Ácido acético	excelente	excelente	excelente	excelente
NaOH	fragilização	bom	fragilização	fragilização

O nióbio e tântalo têm boa resistência à corrosão em meios ácidos redutores, contrariamente ao Ti, e são também capazes de resistir a meios ácidos oxidantes.

Em relação ao zircônio, o nióbio tem o comportamento frente à corrosão similar, sendo o primeiro mais resistente a meios alcalinos fortes, embora atacado por cloretos metálicos oxidados.

O nióbio é menos resistente que o tântalo em quase todos os meios, exceto naqueles contendo banhos com complexos de flúor, mas devido o seu menor custo e boa resistência à corrosão o Nb tem substituído o Ta quando possível.

Nb, Ta e Ti podem absorver hidrogênio a temperaturas relativamente baixas e sofrer fragilização em meio de NaOH.

Hsieh J.H et al [20] avaliou o revestimento de Nb sobre o aço 316L em meio aerado de 3% NaCl à temperatura ambiente utilizando a técnica de polarização anódica potenciodinâmica.

A figura 7 mostra as curvas de polarização do Nb e aço 316L em solução de NaCl [20].

Através das curvas pode-se verificar que o aço 316L apresentou um potencial de pite de 200 mV (ECS), já para o Nb observou-se a ausência de formação de pites na

faixa de potencial varrido. Verificou-se também que a faixa de passivação do Nb é maior do que a do aço 316L nas condições estudadas.

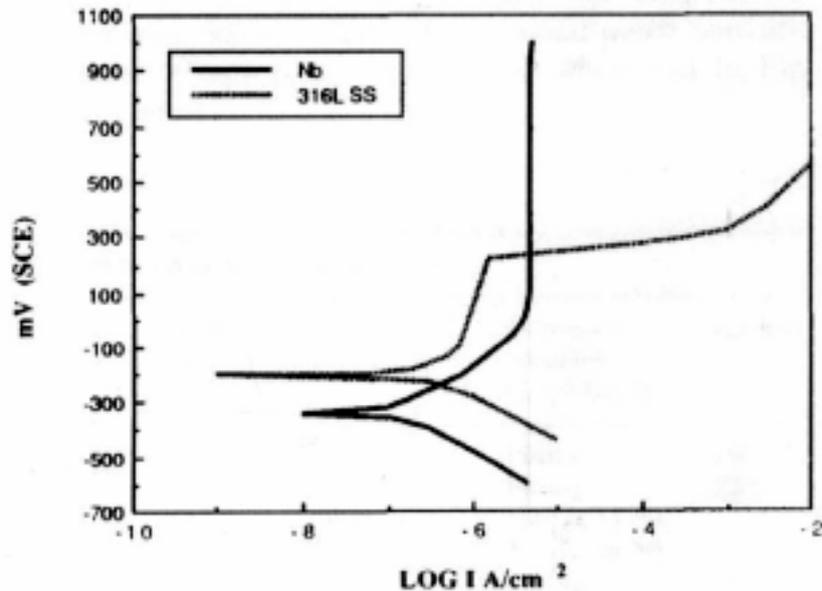


Figura 7: Curvas de polarização do Nb e aço 316L em solução de 3% NaCl [20]

## 2.8 Aplicações [33]

Como ferro-nióbio, o Nb é adicionado em aços microligados para a produção de chapas finas para indústria automobilística, chapas grossas para gasodutos e oleodutos, plataformas continentais e indústria naval. Maiores teores de Nb são adicionados em aços inoxidáveis ferríticos para a fabricação de escapamentos de automóvel, painéis de aquecedor solar, rodas de bicicleta, etc.

Outro uso relevante é a sua adição em superligas utilizadas em motores a jato. A especificação destes materiais exige uma qualidade superior e o Nb é adicionado na forma de ligas-mães de níquel-nióbio e ferro-nióbio de alta pureza (grau vácuo) obtidos a partir de óxido de nióbio com 99% de pureza.

A indústria de cerâmica fina também consome óxido de Nb de altíssima pureza, seus produtos são as lentes ópticas, os monocristais de niobato de lítio (utilizados em filtros especiais de receptores de TV), os catalisadores, os capacitores, os carbonetos de Nb para ferramentas de corte e os atuadores cerâmicos de multi-camadas.

As ligas de Nb são bastante utilizadas na indústria aeroespacial (Nb-10Hf-1Ti, Nb-1Zr) e de supercondutividade (Nb-Ti, Nb<sub>3</sub>Sn).

Um dos mais comuns usos tem sido em condensadores e plantas de recuperação de ácido nítrico. O Nb também vem sendo muito usado na indústria farmacêutica, onde a alta resistência à corrosão é crítica.

Potenciais aplicações são hoje consideradas em ambientes contendo brometos, banhos galvânicos de cromo e peróxido de hidrogênio.

A figura 8 resume as principais aplicações do Nb [33].

Outras aplicações do Nb e suas ligas são as seguintes [34]:

- lâminas de Nb puro usadas na produção de diamantes sintéticos;
- componentes de Nb-Ti resistentes à ignição, usados por mineradoras, especialmente na mineradora de ouro;
- Nb para os alvos de evaporação usados na indústria de vidro arquitetural, nas lâminas de barbear e na indústria eletrônica;
- ligas de Nb-Ti para uso em implantes cirúrgicos, de desenvolvimento recente.

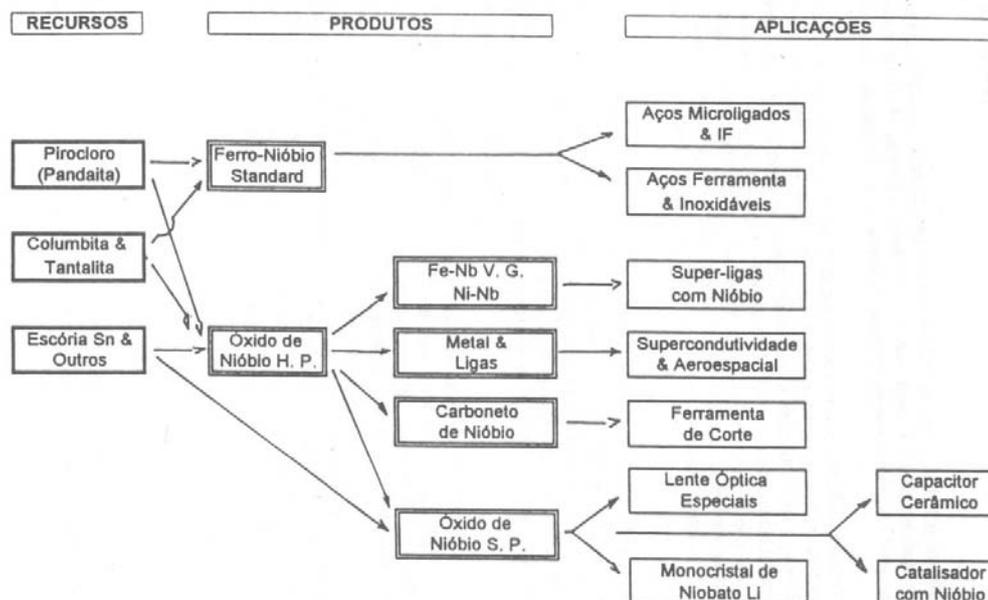


Figura 8: Principais aplicações do Nb [33]

## 2.9 Metanol

O Metanol é também conhecido como álcool metílico, é um composto químico com fórmula química  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; derivado do carvão e da madeira, é um combustível de alta performance. Suas principais propriedades encontram-se descritas na tabela 9 [35].

Tabela 9: Principais propriedades do metanol [35]

Massa molar (g/mol)	32,04
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,7932
Ponto de fusão (°C)	-97
Ponto de ebulição (°C)	64,7
$\Delta_f H^0$ líquido (kJ/mol)	-238,4
Constante dielétrica (mhos, 25°C)	32,63

O metanol vem sendo utilizado como combustível alternativo para geração de energia limpa, principalmente nos países onde a produção de álcool e biodiesel a partir de fontes renováveis (cana-de-açúcar e oleaginosas) é menos empregada.

Novos tipos de veículos e tecnologias de motores (motores de pilhas a combustível e veículos flexfuel) vêm destacando o potencial do uso do metanol. Atualmente a sua principal utilização está na produção de formaldeído, metiltert-butil-éter (MTBE), aditivo para a gasolina, e como combustível puro em mistura com gasolina para automóveis leves.

O metanol está sendo usado como combustível de alimentação das células a combustível de metanol direto (DMFC), estas utilizam o metanol diretamente sem a necessidade de reforma do combustível para se ter o hidrogênio puro.

Centros de pesquisas e indústrias estão voltados a solucionar questões que envolvem tanto os materiais que compõem o núcleo (conjuntos de anodos, eletrólitos e catodos) como também os processos de fabricação das células. A escolha dos materiais adequados a serem usados nas células a combustível garante a longevidade das mesmas em condições extremas (ambiente e temperatura) a que serão submetidas.

### *2.9.1 Corrosão em meio de metanol*

A corrosão pelo metanol tem sido estudada com o propósito de observar a ação da água no mecanismo de passivação dos materiais. Alguns materiais já foram avaliados em meio de metanol e foi verificado que o comportamento ativo-passivo depende da natureza do metal, das substâncias presentes no meio, inclusive impurezas, e da solubilidade dos produtos formados na sua superfície [36].

A. Guillemin [37] estudou a corrosão de diferentes metais em presença de metanol anidro, com adição de impurezas, água, aldeído fórmico e ácido fórmico. Através de medidas de perda de massa, o autor observou que o Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Cd, Bi, Sn e Co não são atacados por metanol anidro, por outro lado Al, Pb, Sb corroem. A

adição de 20% de água ao metanol não provoca a corrosão do Al, Cu, Sn, Pb, Cr, Ni Bi, e Co; porém o Zn, Fe, Cd, Sb correm.

A presença de água no metanol, dependendo da natureza do metal, pode ter efeitos distintos, atuando como agente passivante, como catalisador da corrosão ou como próprio agente agressivo.

Sendo o metanol um mau condutor de eletricidade, faz-se necessário a adição de eletrólitos suportes para diminuir a queda ôhmica da solução. Os eletrólitos suportes mais utilizados, são: o ácido clorídrico (HCl), o cloreto de lítio (LiCl) e o perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>).

Titânio foi o material mais estudado no meio de metanol com HCl [38-42, 22]. Verificou-se que a água desempenha um papel muito importante no comportamento ativo-passivo, uma vez que a corrosão generalizada só é verificada em meio anidro, sendo que traços de água já são suficientes para promover a sua passivação.

A presença de LiClO<sub>4</sub> parecer afetar o comportamento ativo-passivo, pois Farina e colaboradores [43] observaram que, no metanol contendo 0,1M de LiClO<sub>4</sub>, a estabilidade do óxido de ferro é função do teor de água no intervalo de 0,5% a 1%. Além do LiClO<sub>4</sub> se o metanol com 1% de água, contiver H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em concentração superior a 10<sup>-3</sup> M o ferro não se passiva neste meio.

Alguns autores identificaram os produtos de corrosão formados em diferentes meios metanólicos e observaram que a maioria dos produtos são alcoolatos, sugerindo que o metanol tem participação ativa no processo de corrosão [36].

### 2.9.2 Estudo eletroquímico do nióbio em meio metanólico

Palit [22] fez um estudo da passivação e resistência à corrosão por pite de alguns metais incluindo o Nb, estes foram avaliados em soluções de cloreto utilizando técnica de polarização anódica potenciodinâmica quase-estacionária.

Os estudos foram feitos em solução de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de HCl,  $\text{H}_2\text{O} + 0,4\%$  de HCl com saturação de hidrogênio e  $\text{H}_2\text{O} + 0,4\%$  de HCl com oxigênio saturado

A figura 9 mostra as curvas de polarização anódica do Nb nas três soluções estudadas [22].

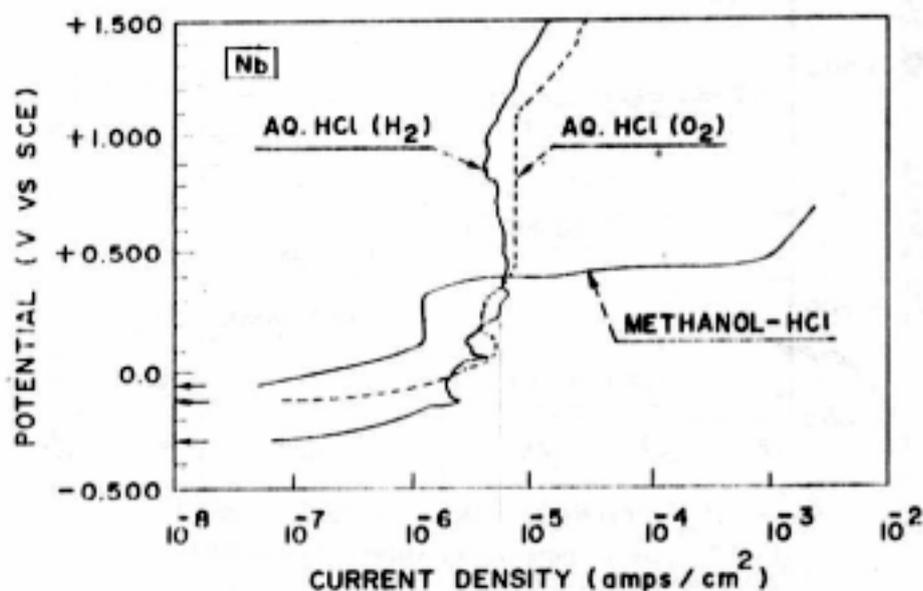


Figura 9: Curvas de polarização anódica do nióbio [22]

Na solução aquosa com 0,4% de HCl com saturação de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , o Nb mostrou-se passivado, o filme passivo formado apresentou-se muito estável não havendo ruptura nem formações de pites no metal até o potencial anódico máximo empregado (1,5 V x ECS).

Já em soluções de metanol com 0,4% HCl houve passivação seguido de ruptura num potencial anódico de +0,320V x ECS, que foi evidenciada pelo abrupto aumento da corrente. Após o término da polarização verificou-se a formação de pites sobre o metal.

### 2.10 Corrosão por Pites [44-45]

A corrosão por pites é um ataque localizado de uma superfície passiva devido à presença de íons agressivos, no eletrólito. Ocorre a manifestação em certos pontos da superfície passiva pela formação de pequenas cavidades (pites) que variam de alguns micrômetros a alguns milímetros.

A morfologia dos pites, de uma forma geral, varia com as condições experimentais, encontrando-se mais freqüentemente pites profundos, oclusos e hemisféricos. A figura 10 mostra a morfologia dos pites mais encontrados [44].

A extensão do ataque é caracterizada pelo coeficiente de pites ( $F_p$ ) (ASTM G46 [46]):

$$F_p = \frac{P_{mp}}{P_M} \quad (4)$$

onde:  $P_{mp}$  representa a profundidade máxima de penetração, geralmente medida por microscópio óptico, e  $P_M$  representa a profundidade média dos pites, medida por perda de massa.

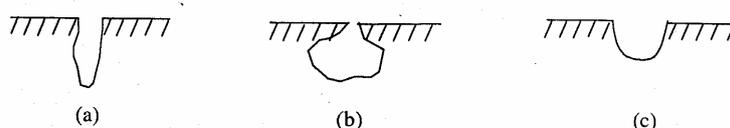


Figura 10: Morfologia dos pites: pite profundo (a), pite ocluso (b) e pite hemisférico (c) [44]

A corrosão por pites só ocorre se o potencial de corrosão estiver abaixo do potencial reversível do oxidante ( $E_{\text{corr}} < E_{\text{rev, oxidante}}$ ). Em meio aerado, o oxigênio dissolvido atua como oxidante. O potencial reversível de oxigênio, que depende do pH do eletrólito, limita o valor máximo do potencial de corrosão.

Conforme a figura 11 [44], se o potencial de corrosão (ou pites) estiver acima deste valor ou abaixo do potencial de transpassivação  $E_b$ , a corrosão por pites não é possível ( $E_{\text{rev,oxig.}} < E_{\text{cor}}$  ou  $< E_b$ ). Portanto, em meio aerado, um metal é resistente à corrosão por pites se  $E_b$  estiver acima do  $E_{\text{rev,oxig.}}$ :  $E_b > 1,23 - 0,058 \text{ pH}$

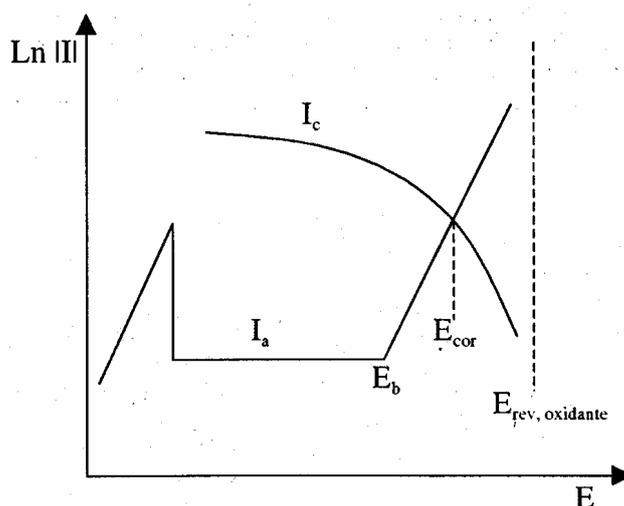


Figura 11: Domínio de sensibilidade à corrosão por pites [44]

Estuda-se a corrosão por pites de duas formas: por ataque químico em presença de um oxidante e/ou por medidas do potencial de pite.

O potencial de pite é indicado pelos ensaios eletroquímicos de polarização anódica. Pode-se impor o potencial (ensaios potenciodinâmicos) ou a corrente (ensaios galvanostáticos); a composição do eletrólito geralmente representa o meio no qual o material será exposto, mas a polarização anódica substitui o efeito do oxidante.

Por meio de ensaio potenciodinâmico (o mais utilizado) observa-se um forte aumento da corrente anódica no potencial de pite. A figura 12 apresenta as curvas de polarização anódica obtidas em modo potenciodinâmico, mostrando o potencial de pite dos aços inoxidáveis AISI 304, 304L e 316 devido à presença de íons cloreto em água natural de fonte [44].

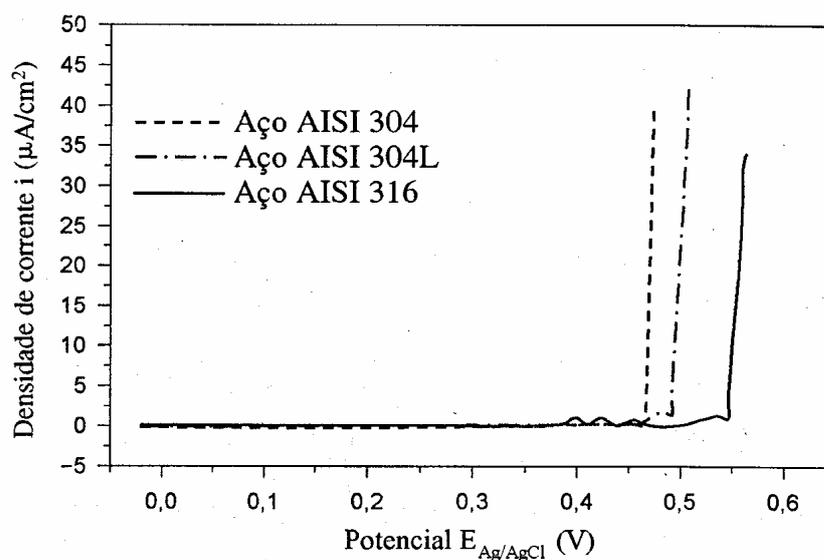


Figura 12: Curvas de polarização anódicas, obtidas em modo potenciodinâmico, dos aços inoxidáveis AISI 304, 304L e 316 em água natural de fonte [44]

O potencial de pite é uma característica do sistema metal-meio corrosivo e, portanto, depende de vários fatores, tais como:

- da composição química e da microestrutura do material,
- do estado da superfície, principalmente da presença de impurezas,
- da composição química do eletrólito, sobretudo da concentração de ânions,
- da temperatura,
- das condições hidrodinâmicas.

Muitos modelos são utilizados para descrever o mecanismo de formação do pite iniciado pela ruptura do filme passivo seguida de corrosão localizada. A maioria dos mecanismos propostos envolve íons agressivos, de ativação (como o  $\text{Cl}^-$ ), penetrando no filme passivo ou sendo preferencialmente adsorvidos na interface metal/meio destruindo pontualmente a passividade. Tais modelos podem ser citados:

- mecanismos de adsorção,
- modelo do defeito localizado,
- teoria da ruptura mecânica,
- dissolução nas inclusões.

### ***2.11 Passivação [44-45]***

Segundo os diagramas E-pH (diagramas de Pourbaix), atribuí-se ao domínio de passivação uma dissolução em íons de substância condensada para teores inferiores a  $10^{-6}$  íong/L.

A explicação do fenômeno da passivação é ainda sujeito à controvérsia, mas algumas teorias são apresentadas, tais como [45]:

- A passivação seria causada por um filme fino de óxido na superfície, que impediria o contato entre o metal e o meio corrosivo;
- A passivação poderia ocorrer por causa do oxigênio, íons ou moléculas, adsorvidos na superfície metálica;
- A passivação poderia também ser explicada pela teoria da configuração eletrônica; segundo tal visão a reação entre os átomos superficiais de um metal e o eletrólito, acarretaria uma variação da configuração eletrônica principalmente no caso

dos metais de transição (aqueles que possuem subníveis d incompletos); essa variação pode ser feita pelo oxigênio e outras substâncias oxidantes fortemente adsorvidas na superfície metálica. Admite-se que essas substâncias retiram elétrons do subnível d provocando a passivação.

Apesar das possíveis teorias é confirmado pela prática que o metal, em geral, está recoberto por um óxido ou hidróxido que pode originar, após envelhecimento, um caráter termodinâmico, isto é, uma fase estável. Na prática, o que se considera é a existência de metais que, a partir de certo potencial, que varia com o meio e outros fatores, apresentam um filme protetor na sua superfície, o qual reduz a corrente de dissolução a valores desprezíveis.

As curvas de polarização anódica são muito utilizadas para o estudo e identificação de sistemas metal/meios passiváveis. A figura 13 mostra as curvas de polarização anódica típicas de metais ativos e passivos [44]. A densidade de corrente dos metais ativos aumenta constantemente com o potencial, ao contrário dos metais passivos, que apresentam um patamar de corrente num intervalo de potenciais mais nobres. A existência de um patamar de passivação sugere um método de proteção de metais e ligas denominados proteção anódica; e que consiste em manter a estrutura a ser protegida na faixa de passivação.

Devido à presença do filme passivo, a dissolução passiva é mais lenta do que a dissolução ativa. Ela depende, entre outros fatores, das propriedades do filme, principalmente da sua solubilidade no eletrólito. Portanto, durante a passivação, ou seja, durante a transição do estado ativo para o estado passivo, a velocidade de dissolução diminui.

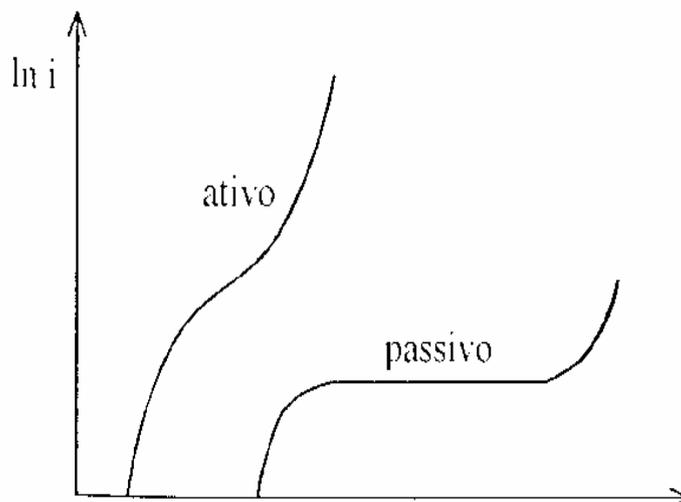


Figura 13: Curvas de polarização esquemáticas mostrando a dissolução anódica de um material ativo ou passivo [44]

A curva de polarização de um metal passivável tem três estágios de potencial:

- ◆ o estágio ativo,
- ◆ o estágio passivo,
- ◆ o estágio transpassivo

A figura 14 indica a variação da densidade de corrente parcial anódica de um metal passivável em função do potencial [44]. No potencial de passivação  $E_p$ , a curva de polarização atinge um máximo (“pico ativo”), onde se situa a densidade de corrente crítica  $i_p$ . Nesse potencial, o metal passa do estado ativo para o estado passivo. No estágio passivo, a densidade de corrente passiva  $i_{pp}$  caracteriza a velocidade de dissolução do metal passivado. O potencial de desprendimento de oxigênio  $E_b$  indica o fim do patamar da densidade de corrente passiva que corresponde ao estágio passivo.

Na prática, procura-se desenvolver ligas que apresentem, em um determinado meio corrosivo, baixas densidades de corrente crítica e de corrente passiva, potencial de passivação suficientemente negativo e potencial de transpassivação elevado.

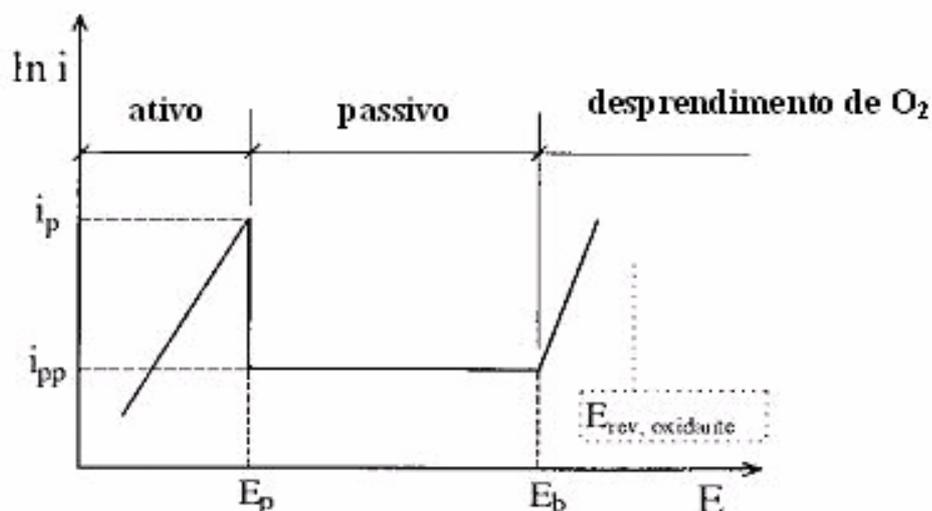


Figura 14: Variação esquemática da densidade de corrente parcial anódica em função do potencial de um metal passivável [44]

O ponto de interseção da curva de polarização catódica com a curva de polarização anódica determina a densidade de corrente de corrosão e o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ). Três casos podem ocorrer como mostrados na figura 15.

- ◆ o ponto de interseção fica abaixo do potencial de passivação (curva a). O potencial e a densidade de corrente situam-se no estágio ativo. É o caso da corrosão de metais e ligas ativos;

- ◆ as curvas se interceptam em três pontos (curva b). O potencial de corrosão pode se situar nos estágios ativo e passivo. Esse caso corresponde a uma passivação instável. O ponto de interseção no potencial intermediário  $E_p$  apresenta significado físico complexo. Tem-se então competição entre ativação e passivação do metal. Diz-se que o sistema é ativo-passivo.

- ◆ as curvas se interceptam, em um único ponto, no estágio de passivação (curva c). O metal se passiva espontaneamente no meio corrosivo considerado.

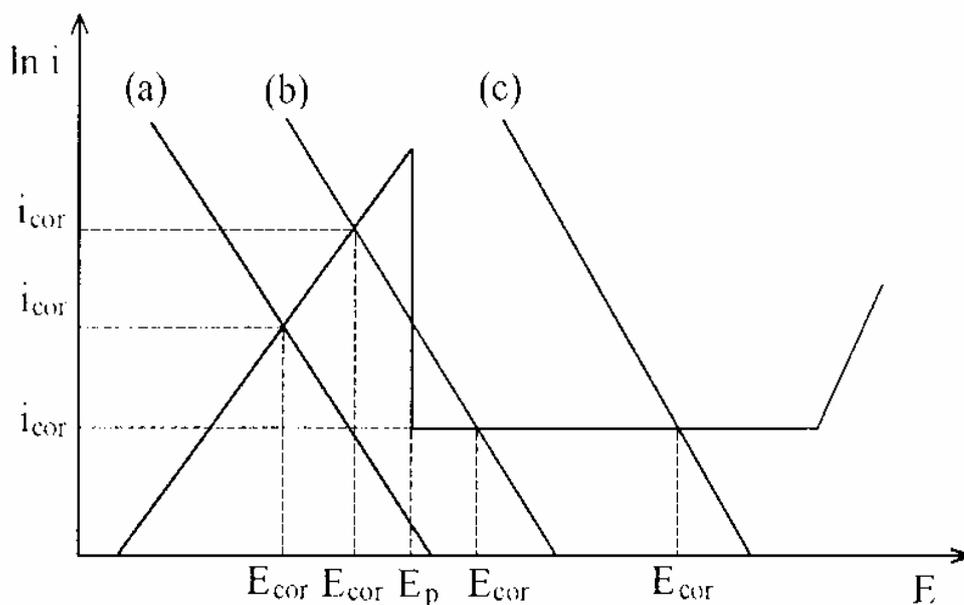


Figura 15: Representação esquemática das densidades de corrente anódica e catódica para o caso de um material que pode se passivar [44]

### 2.11.1 Crescimento dos óxidos

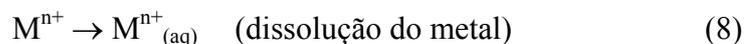
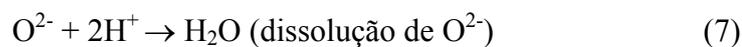
O crescimento e a dissolução dos filmes passivos dependem das reações de transferência de íons nas interfaces metal/filme e filme/eletrólito (figura 16). Na interface metal/filme (interface I) o metal se oxida.



Devido o gradiente de potencial elétrico no filme, os cátions migram em direção à sua superfície externa. Durante o crescimento do filme de óxido também ocorre migração de ânions, porém a migração de cátions é predominante e o crescimento ou dissolução do óxido se realiza na interface óxido/eletrólito (interface II) por deposição de ânions (íons  $O^{2-}$ ) ou dissolução de ânions e de íons metálicos, respectivamente.



ou



A formação do óxido ocorre então por oxidação do metal e formação de  $\text{O}^{2-}$  (reações 5 e 6):



e a dissolução do óxido se dá por dissolução de  $\text{O}^{2-}$  e do metal (reações 7 e 8)



Como mencionado, de acordo com as curvas de polarização, o filme começa a se formar no potencial de passivação ( $E_p$ ) ou no pico da densidade de corrente ( $i_p$ ). Sua velocidade de crescimento é de início, elevada e em seguida, no patamar de passivação, o equilíbrio entre a velocidade de formação e a velocidade de dissolução do óxido poderá fazer com que a espessura do filme se mantenha constante.

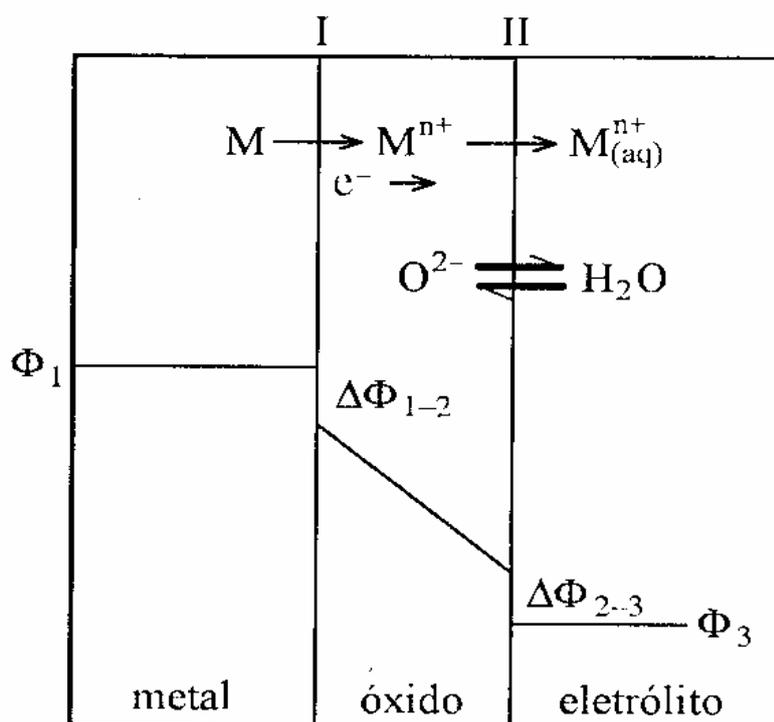


Figura 16: Formação do filme passivo [44]

### 2.11.2 Estrutura e composição dos filmes passivos

A estrutura e a estequiometria dos óxidos formados sobre os metais dependem das condições de formação. Na maioria das vezes, o filme passivo é amorfo.

Além dos íons  $O^{2-}$  encontram-se também outros ânions nos filmes passivos. Na superfície externa do filme têm-se íons  $OH^-$ , indicando que a superfície do óxido é hidratada ou que uma fina camada de hidróxido se formou por precipitação. Muitas vezes os filmes passivos contêm ânions em pequena quantidade, provenientes do eletrólito:  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ .

O grau de oxidação dos cátions presentes no filme passivo geralmente corresponde àquele do óxido mais estável:  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ta^{5+}$ .

A composição dos filmes passivos formados sobre as ligas é ainda mais complexa. Em geral, a composição média de íons metálicos difere daquela do material base, e varia em função da profundidade.

### *2.12.3 Quebra da passividade*

A quebra ou perda da passividade com início da corrosão pode ocorrer quando fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos produzem a remoção da película passiva. A quebra eletroquímica pode ocorrer se a película passivante tiver pontos fracos, onde ânodos locais poderiam se desenvolver na ausência de agente oxidante na solução.

A passividade de um metal pode ser destruída por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogenetos, principalmente cloreto, que penetra na camada de óxido ou a dispersa sob forma coloidal, aumentando sua permeabilidade. Geralmente, quanto maior a concentração de ânions agressivos, menor é a estabilidade dos filmes passivos.

A quebra da passividade também pode ocorrer devido à formação de escamações. A presença de trincas ou poros no óxido pode causar a entrada da solução e ataque do metal abaixo do óxido.

## ***2.12 Técnicas Eletroquímicas Aplicadas à Corrosão [47]***

Como a corrosão, no caso, é de natureza eletroquímica, técnicas eletroquímicas são extensivamente usadas para seu estudo.

O estudo do comportamento eletroquímico de um metal ou liga numa solução eletrolítica consiste geralmente em:

- medir o potencial do material em circuito aberto como uma função do tempo
- perturbar eletricamente (polarizar) o sistema (ou aplicando um potencial diferente do espontâneo, ou fazendo passar através da interface metal/solução uma densidade

de corrente controlada), e medir a resposta correspondente (ou densidade de corrente ou potencial)

As técnicas eletroquímicas mais usadas em estudo de corrosão são:

- (1) medida do potencial em circuito aberto versus tempo
- (2) método potenciostático
- (3) método potenciodinâmico
- (4) método da resistência de polarização linear
- (5) método de impedância eletroquímica

A análise das respostas  $E(t)$ ,  $i(E)$  e  $Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)}$  dá informações sobre o comportamento do metal na solução, os mecanismos envolvidos e dados importantes como densidade de corrente de corrosão, resistência de polarização ou capacitância de filmes superficiais.

Os dispositivos e equipamentos necessários para a utilização de tais técnicas, são:

- eletrodo de trabalho (material de estudo)
- eletrodo de referência (os mais comuns em soluções aquosas são: Ag/AgCl(s), KCl aq e Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s), KCl aq)
- contra-eletrodo (geralmente platina)
- célula eletroquímica
- potenciostato/galvanostato (para as técnicas DC)
- analisador de resposta em frequência (para medidas de impedância, técnica AC)

A seguir são descritas sucintamente as técnicas (1), (3) e (5) e os métodos de análise das respostas.

### *2.12.1 Medida do potencial de corrosão versus tempo*

Esta técnica consiste em medir a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência imersos no meio de interesse.

As medidas de potencial, em associação com técnicas metalográficas e inspeção visual, permitem observar a ocorrência da formação de filme de passivação, a ruptura do filme, sua dissolução ou mesmo a ausência de formação de película. A limitação desta técnica é que ela não fornece nenhuma informação a respeito da cinética do processo que ocorre na superfície do metal.

### *2.12.2 Método potenciodinâmico*

O método potenciodinâmico para uma polarização anódica consiste geralmente em fazer uma varredura de potencial a partir do potencial de corrosão com baixa velocidade (geralmente em torno de 0,1 mV/s) e em medir simultaneamente o potencial e a densidade de corrente correspondente.

Para uma polarização catódica, o mesmo procedimento é adotado.

Os dados experimentais são apresentados geralmente sob forma de gráficos Potencial versus log (Densidade de corrente).

Das curvas de polarização anódica, pode-se deduzir:

- o comportamento espontâneo do material (ativo ou passivo)
- no caso de ser espontaneamente ativo, se ocorre passivação (ou não) sob polarização anódica
- no caso dele se passivar espontaneamente ou sob polarização: se o filme passivante sofre ruptura (ou não)

- os valores de potencial e de densidade de corrente em pontos característicos das curvas refletem o comportamento do material no meio (densidade de corrente de corrosão, crítica e passiva).

As figuras 17 e 18 mostram, a título de exemplo, as curvas de polarização anódica obtidas para a liga Ti-4Al-4V em soluções de ácido nítrico e sulfúrico [48]. Em  $\text{HNO}_3$ , a liga é passiva, a curva não apresenta transição ativa/passiva. A densidade de corrente passiva  $i_{\text{pass}}$  medida está em torno de  $2\mu\text{Acm}^{-2}$ . Em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a liga é espontaneamente ativa, a curva apresenta uma transição ativa/passiva. As densidades de corrente crítica  $i_{\text{crit}}$  e passiva  $i_{\text{pass}}$  aumentam com a concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

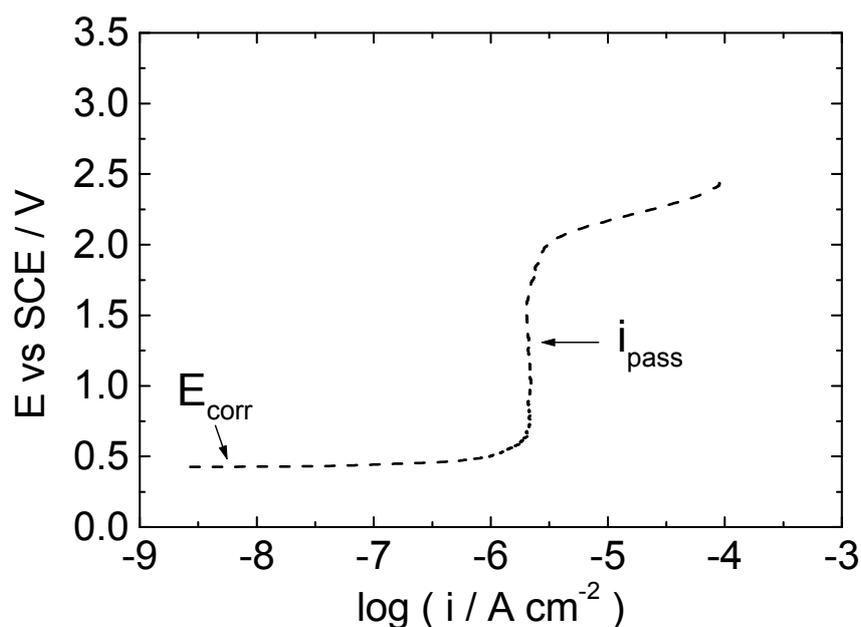


Figura 17: Curva de polarização anódica da liga Ti-4Al-4V em soluções 40% em massa de ácido nítrico a temperatura ambiente [48]

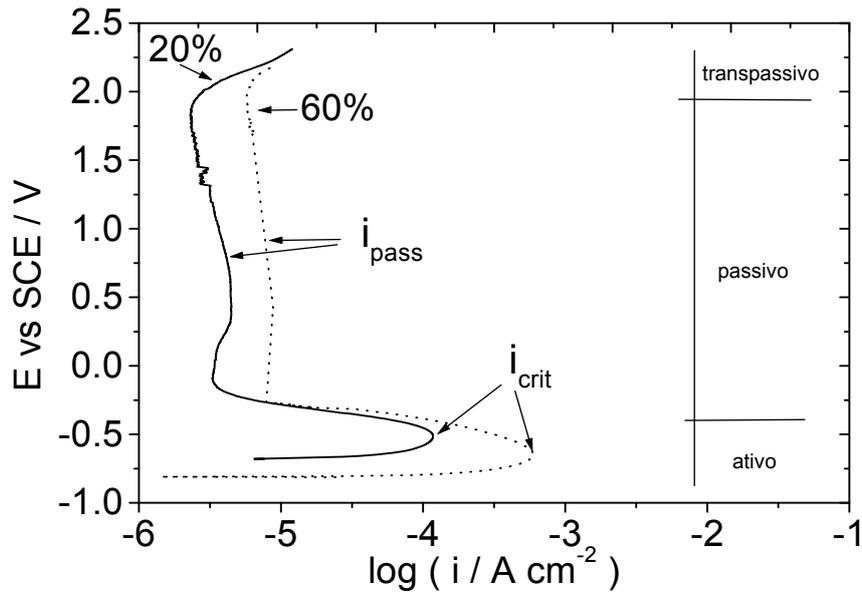


Figura 18: Curva de polarização anódica da liga Ti-4Al-4V em soluções 20 e 60% em massa de ácido sulfúrico a temperatura ambiente [48]

Quando os processos anódicos e catódicos são controlados por ativação, a relação entre  $E$  e  $i$  é dada por:

$$i = i_{\text{corr}} \left( \exp \left[ \frac{2,3 (E - E_{\text{corr}})}{b_a} \right] - \exp \left[ \frac{2,3 (E - E_{\text{corr}})}{b_c} \right] \right) \quad (11)$$

Para uma polarização suficientemente anódica e catódica (geralmente acima de  $E_{\text{corr}} \pm 100\text{mV}$ ), a curva  $E$  versus  $\log i$  apresenta um comportamento dito de Tafel, onde há linearidade entre  $E$  e  $\log i$ :

$$E - E_{\text{corr}} = b_a \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad \text{para a polarização anódica} \quad (12)$$

$$E - E_{\text{corr}} = b_c \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad \text{para a polarização catódica} \quad (13)$$

$b_a$  e  $b_c$  são chamados de coeficientes de Tafel anódico e catódico.

Da extrapolação destas retas anódica, catódica ou das duas até o potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  se obtém o valor da densidade de corrente de corrosão  $i_{\text{corr}}$ .

Existem casos onde a cinética do processo catódico não é controlada por ativação, mas por difusão do oxidante ao eletrodo. Esta situação é muito comum em soluções onde o oxidante é o oxigênio dissolvido e em soluções diluídas de agentes oxidantes. Neste caso, a relação entre  $E$  e  $i$  é dada por:

$$i = i_{\text{corr}} \left( \exp \left[ \frac{2,3 (E - E_{\text{corr}})}{b_a} \right] - 1 \right) \quad (14)$$

A figura 19 apresenta, como outro exemplo de análise das respostas  $E(i)$ , curvas de polarização catódica do Ti e das ligas Ti-45%Nb e Ti-50%Zr em HCl a partir das quais foram determinadas as densidades de corrente de corrosão por extrapolação das retas de Tafel catódicas (pontos A, B e C) [49].

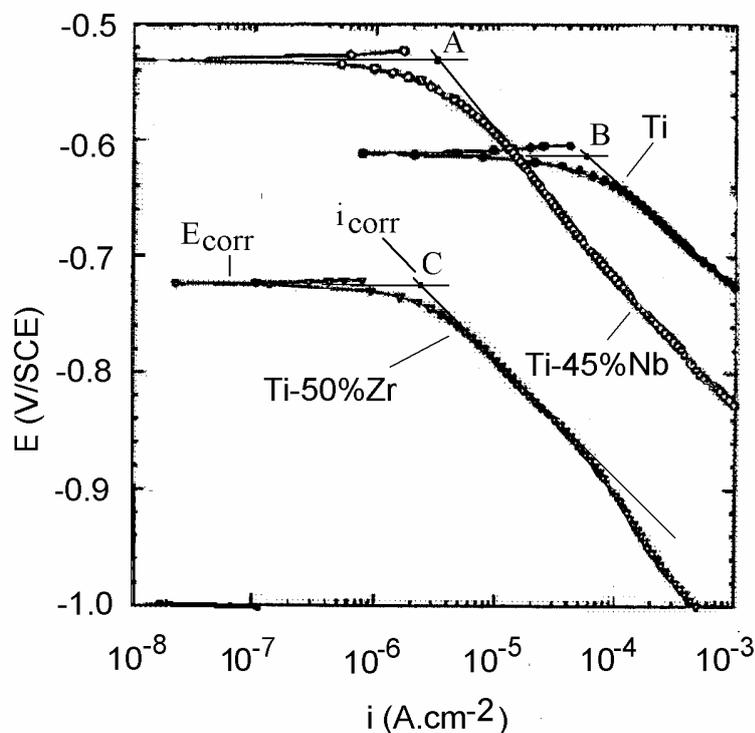


Figura 19: Curvas de polarização catódica para Ti, Ti-45%Nb e Ti-50%Zr em HCl 5M des aerado a 37°C [49]

### 2.12.3 Método de impedância eletroquímica

Nesta técnica, uma perturbação senoidal de potencial de pequena amplitude  $E(\omega)$  é aplicada ao eletrodo de trabalho para valores discretos de frequência,  $\omega$  sendo igual a  $2\pi f$ , e  $f$  a frequência do sinal, em Hz. Tipicamente, são usadas amplitudes do sinal em torno de 10 mV e frequências na faixa de 0,1 Hz a 100 kHz. A cada uma das frequências, a resposta em corrente  $i(\omega)$  é também uma onda senoidal com uma certa defasagem  $\Phi$  em relação à perturbação. A impedância eletroquímica  $Z(\omega)$  é representada pela razão entre a perturbação de potencial e a resposta em corrente:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (15)$$

Como as ondas senoidais  $E(\omega)$  e  $i(\omega)$  podem ser representadas sob forma complexa,  $Z(\omega)$  é um complexo onde a parte real  $Z'$  e imaginária  $Z''$  são função da frequência e  $j = \sqrt{-1}$ :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (16)$$

$$Z'(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\Phi) \quad (17)$$

$$Z''(\omega) = |Z(\omega)| \sin(\Phi) \quad (18)$$

$$|Z(\omega)| = (Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2)^{1/2} \quad (19)$$

$$\Phi = \tan^{-1} \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (20)$$

O conhecimento da evolução da impedância como uma função da frequência permite a determinação de um circuito elétrico equivalente que descreve a interface metal/solução. Uma interface é análoga a um circuito elétrico contendo uma combinação específica de resistores, capacitores e indutores. Na prática se faz uma comparação dos resultados experimentais de impedância com as respostas de impedância de circuitos modelos. Este ajuste permite a comprovação que tal ou tal

circuito é representativo da interface e a determinação dos componentes elementares deste circuito.

As equações que representam a impedância de um circuito contendo os elementos resistor, capacitor e indutor, são:

$$\text{Resistor (R)} \quad Z = R \quad (21)$$

$$\text{Capacitor (C)} \quad Z = -j / \omega C \quad (22)$$

$$\text{Indutor (L)} \quad Z = j \omega L \quad (23)$$

A figura 20 mostra um exemplo de circuito elétrico equivalente (modelo R-C) muito usado para representar uma interface metal/solução, onde  $R_s$  representa a resistência da solução,  $R_p$  a resistência de polarização e  $C$  a capacitância da interface.

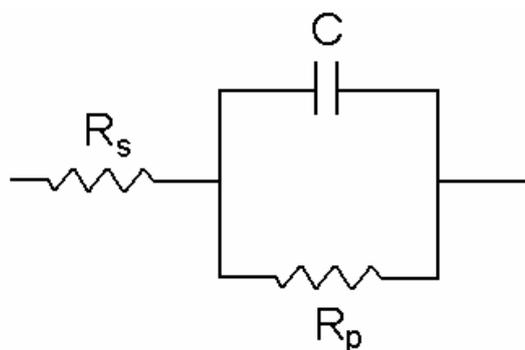


Figura 20: Modelo de circuito elétrico equivalente (modelo R-C) a uma interface simples metal/solução

A impedância deste circuito é dada por:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)} - j \frac{\omega C R_p^2}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)} \quad (24)$$

A figura 21 mostra os diagramas de impedância correspondentes ao circuito da figura 20:

- diagrama de Nyquist:  $Z''$  versus  $Z'$  para diferentes valores de  $f$
- diagrama de Bode:  $\log |Z|$  versus  $\log \omega$  ou  $\log f$  e  $\Phi$  versus  $\log \omega$  ou  $\log f$

Destes diagramas pode-se determinar  $R_s$ ,  $R_p$  e  $C$ , considerando as seguintes características:

- $|Z|_{\omega \rightarrow 0} = R_s + R_p$  (25)

- $|Z|_{\omega \rightarrow \infty} = R_s$  (26)

- A curva  $\log |Z|$  versus  $\log \omega$  em frequências intermediárias apresenta uma inclinação (-1) onde:

$$C = \frac{1}{\omega Z} \quad (27)$$

A extrapolação da reta até  $\log \omega = 0$  ( $\omega = 1$  ou  $f = 0,16$  Hz) permite a determinação de  $C$ .

- O máximo de  $Z''$  no diagrama  $Z''$  versus  $Z'$  se encontra para o valor da frequência:

$$\omega = \frac{1}{CR_p} \quad (28)$$

- O valor da frequência  $\omega$  para a defasagem máxima  $\Phi_{\max}$  é dado por:

$$\omega_{\Phi_{\max}} = \sqrt{\frac{1 + R_p/R_s}{CR_p}} \quad (29)$$

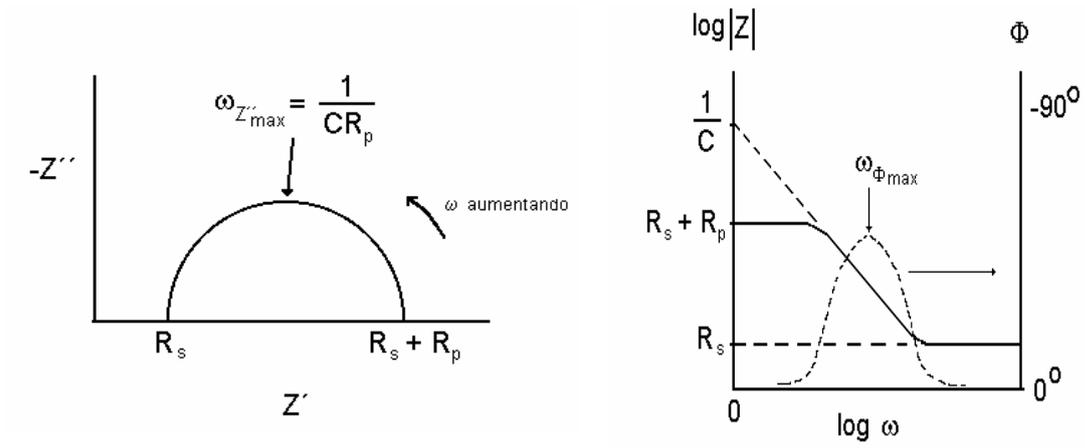


Figura 21: Diagramas de Nyquist e de Bode para o circuito da figura 20

## CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Amostras para Polarização Potenciodinâmica

#### 3.1.1 Preparação dos corpos de prova de Nb

Amostras cilíndricas de aproximadamente 8mm de diâmetro e 15 mm de comprimento foram obtidas a partir de lingotes de Nb comercialmente puro que foram fundidos em forno a arco. O grau de pureza do Nb (ppm) utilizado foi o seguinte: O < 50, N < 30, C < 30, Ta = 2000, Al < 10, Si < 30, Fe < 10 (ppm).

Tais amostras foram embutidas à quente em suporte de PTFE (teflon) com uma área exposta de cerca de  $0,5 \text{ cm}^2$ . O contato elétrico foi realizado por uma haste de cobre posicionada verticalmente, passada através de um furo no suporte de teflon, e rosqueada na amostra cilíndrica. A figura 22 mostra esquematicamente o eletrodo de trabalho.

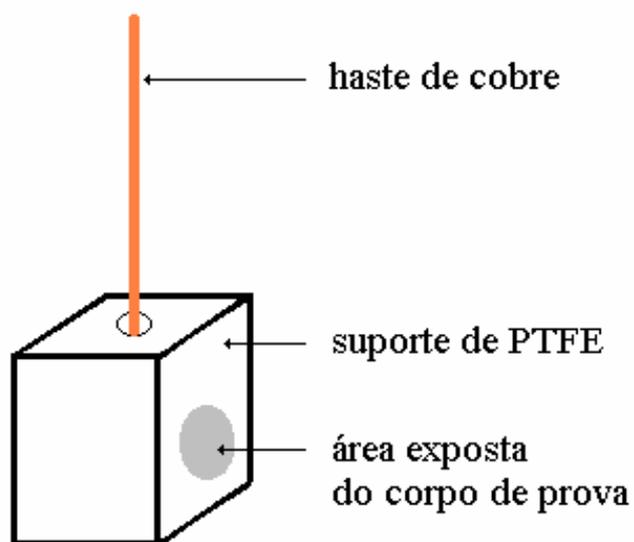


Figura 22: Esquema do eletrodo de trabalho

Os eletrodos foram lixados com papel abrasivo de SiC até grana 600, polidos mecanicamente com alumina, imersos em solução de HF+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O (1:9:10 v/v), lavados com acetona e por último secados. Antes de cada novo experimento, as amostras foram novamente preparadas como descrito anteriormente.

### *3.1.2 Preparação dos corpos de prova de aço inoxidável 304 e 316*

Para a confecção dos corpos de provas foram utilizadas amostras retangulares de aço inoxidável AISI 304 e 316 com áreas de 2,94 cm<sup>2</sup> e 1,54 cm<sup>2</sup>, respectivamente. Tais amostras foram embutidas em baquelites e posteriormente foram soldadas em varetas de aço para promover o contato elétrico para realização dos ensaios de polarização; a figura 23 ilustra uma amostra de aço inoxidável confeccionada para os ensaios de polarização.

As preparações superficiais dos eletrodos foram similares ao do Nb.



Figura 23: Ilustração da amostra de aço inoxidável

### *3.2 Célula Eletroquímica para Polarização Potenciodinâmica*

A célula eletroquímica utilizada foi constituída por uma cuba eletrolítica tipo béquer de 100 ml, um eletrodo de trabalho (corpo de prova), um contra-eletrodo de platina (fio espiral), um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado – ECS)

e uma tampa com entradas para posicionamento dos três eletrodos e entrada de  $N_2$  quando o meio era desaerado.

### ***3.3 Soluções Preparadas para os Ensaio Eletroquímicos***

#### *3.3.1 Soluções de $CH_3OH + HCl + H_2O$*

Foram preparadas soluções de  $CH_3OH + 0,4\%$  de  $HCl + x\%$  de  $H_2O$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,1; 0,5; 5; 10$  e  $50$ ) a partir de metanol puro (99,8%),  $HCl$  (37%) e água destilada. A quantidade de água adicionada independe da concentração da água residual contida no metanol e na solução concentrada de  $HCl$ .

A aeração foi apenas a natural, nenhuma agitação foi realizada durante os experimentos e a temperatura das soluções foi a ambiente ( $\sim 25^\circ C$ ).

#### *3.3.2 Soluções de $CH_3OH + LiCl + H_2O$*

As soluções de  $CH_3OH + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $LiCl + x\%$  de  $H_2O$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,5; 2; 8$  e  $10$ ) foram preparadas utilizando metanol puro (99,8%), cloreto de lítio ( $LiCl$ ) anidro e água destilada.

Também não houve agitação, a temperatura foi a ambiente; mas nestas soluções foram feitas desaerações borbulhando  $N_2$  durante 20 minutos antes do ensaio, o borbulhamento de  $N_2$  foi mantido até o término do ensaio.

#### *3.3.3 Soluções de $CH_3OH + LiClO_4$*

Prepararam-se as soluções de  $CH_3OH + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $LiClO_4$  e de  $CH_3OH + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $LiClO_4$  através de metanol puro e perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ) anidro.

As condições das soluções para os ensaios eletroquímicos foram as mesmas utilizadas para LiCl.

### ***3.4 Ensaios Eletroquímicos Potenciodinâmicos***

Os ensaios eletroquímicos foram feitos na EEL (Lorena)/DEMAR – Laboratório de Corrosão e UFRJ (Rio de Janeiro)/IQ – Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica.

Os ensaios eletroquímicos quando realizados em Lorena foram aqueles nos quais se utilizaram soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de  $\text{HCl} + x\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,1; 0,5; 5; 10$  e  $50$ ). Para a realização dos ensaios foi usado uma Interface Eletroquímica SOLARTRON modelo 1287 A, Analisador de Resposta em Freqüência SOLARTRON modelo 12587 S, monitorados por um microcomputador PENTIUM III através do Software Ecorr/Zplot SOLARTRON modelo 125587 S. A aquisição e a análise dos dados foram feitas através deste mesmo software. A figura 24 ilustra o aparato experimental.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados na seguinte seqüência:

- medidas do potencial em circuito aberto até sua estabilização ( $E_{\text{corr}}$ )
- medida de impedância eletroquímica no potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) numa faixa de freqüência de 0,1 Hz-100 kHz, com amplitude de sinal de 10 mV;
- polarização catódica a partir de  $E_{\text{corr}}$  com velocidade de varredura do potencial de 10 mV/s;
- polarização anódica, logo após a catódica com mesma velocidade de varredura do potencial.

Antes e após os experimentos as amostras foram observadas em microscópio óptico.

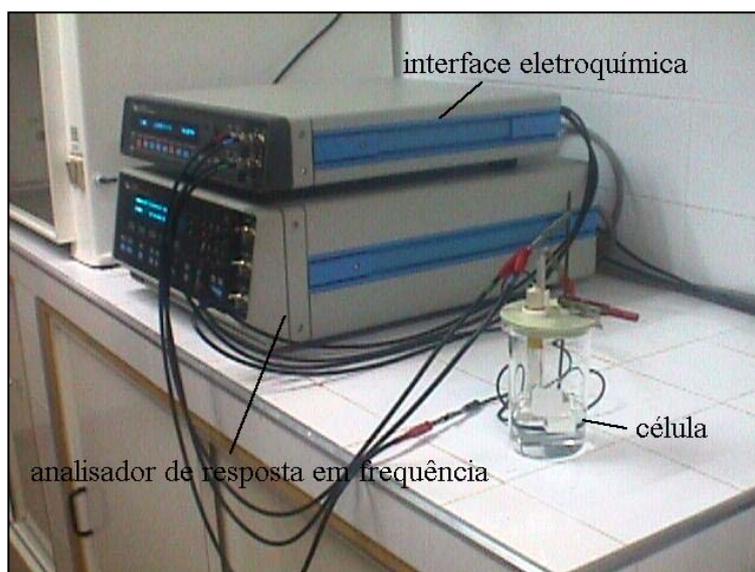


Figura 24: Aparato experimental

Os ensaios eletroquímicos quando realizados no Rio de Janeiro foram aqueles nos quais se utilizou solução de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl} + x\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $v/v$ ) ( $x\% = 0; 0,5; 2; 8; 10$ ),  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$ . Para a realização dos ensaios foi usado um galvanostato/potenciostato da Voltalab modelo PGZ301 monitorados por um microcomputador PENTIUM II através do Software Voltmaster 04 de acordo com a seqüência:

- medidas do potencial em circuito aberto como uma função do tempo até estabilização ( $E_{\text{corr}}$ )
- medida de impedância eletroquímica no potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) numa faixa de freqüência de 0,1 Hz-100 kHz, com amplitude de sinal de 10 mV;
- polarização anódica a partir de  $E_{\text{corr}}$  com velocidade de varredura de potencial de 0,33 mV/s

As medidas de impedâncias somente foram feitas quando se estudou a variação do teor de água na solução. Antes e após dos experimentos as amostras foram observadas em microscópio óptico e de varredura.

### ***3.5 Amostras de Nióbio para Polarização Potenciostática***

#### ***3.5.1 Preparação dos corpos de prova de Nb***

As amostras de Nb utilizadas para tal ensaio foram folhas de Nb metálico cedidas pela CBMM, possuíam área de 10,5 cm<sup>2</sup> e 11,2 cm<sup>2</sup>, soldaram-se varetas de aços para promover o contato elétrico para a realização do ensaio de polarização, as amostras não foram polidas, pois tinham um aspecto espelhar. Fotografaram-se as amostras antes e após os ensaios.

### ***3.6 Célula Eletroquímica para Polarização Potenciostática***

A célula eletroquímica utilizada neste ensaio foi idêntica à célula descrita anteriormente. Foram utilizadas soluções de CH<sub>3</sub>OH + 0,4% de HCl (v/v), não houve agitação, a temperatura foi a ambiente e o meio não foi desaerado.

### ***3.7 Ensaios Eletroquímicos Potenciostáticos***

Os ensaios potenciostáticos foram feitos no laboratório de corrosão (COPPE - Rio de Janeiro). O objetivo de tais ensaios era de polarizar o Nb por várias horas e poder recolher o eletrólito para analisar se o material estava dissolvido na solução e em que forma iônica se apresentava.

O equipamento utilizado foi um potenciostato modelo PG 05 da Omnimetra Instrumentos.

Os ensaios foram feitos durante 32 horas num potencial (+0,4V/ECS) acima do potencial de ruptura do material (+0,230 V/ECS). Após os ensaios os eletrólitos foram recolhidos e levados para a análise.

### ***3.8 Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)***

A amostra de folha de Nb metálico foi submetida à análise de XPS. O ensaio foi realizado no laboratório de física da PUC-RJ.

### ***3.9 Análise dos Íons de Nb***

A análise dos íons de Nb foi feita no laboratório de geoquímica (UFF - Niterói). A técnica utilizada na análise foi a espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução de amostras utilizando nebulizador pneumático tangencial tipo MiraMist acoplado à câmara ciclônica.

### ***3.10 Análise dos Produtos de Oxidação do Metanol***

#### ***3.10.1 Spot test***

Para verificar os produtos de oxidação do metanol foram feitos teste do tipo *spot test* nas soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$ . Para a identificação do formaldeído adicionaram-se gotas de 2,4 dinitro fenil hidrazina [50], caso houvesse o produto, um precipitado amarelo se formaria.

Para a identificação do ácido fórmico foram adicionadas gotas de iodeto, seguido do reagente amido [51], se houvesse tal ácido na solução, esta ficaria azul.

### *3.10.2 Espectroscopia de Infravermelho*

A análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada no Laboratório de Análise e Pesquisa (Instituto de Química-UFRJ). A análise foi feita na solução de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  antes e após o ensaio eletroquímico, para verificar se os produtos de oxidação de metanol se formaram.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os principais resultados obtidos ao longo deste trabalho. Três fenomenologias dignas de nota podem ser realçadas:

- O Nb em meio metanólico é passível de corrosão localizada;
- Há a ocorrência de pites em regiões de passivação aqui referidos como *pites normais*;
- Pites que ocorrem em potenciais acima da região passiva que, mesmo em presença de eletrólito suporte, LiClO<sub>4</sub>, apresentaram morfologia distinta, daquela vista anterior, chamados aqui de *pites arredondados*.

### ***4.1 Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico***

#### ***4.1.1 Comparação entre o Nb e os aços inoxidáveis 304 e 316***

Como previamente referido, soluções metanólicas em presença de cloreto atacam com frequência metais e ligas nobres como, por exemplo, aços inoxidáveis. As figuras 25(a) e 25(b) obtidas por microscopia ótica após os ensaios de polarização dos aços inoxidáveis 304 e 316 apresentam uma intensa corrosão generalizada, ao passo que nestas mesmas condições, o Nb metálico (figura 25(c)) apresenta pites pouco profundos e de virulência de muitas ordens de grandeza inferior às dos aços inoxidáveis 304 e 316.

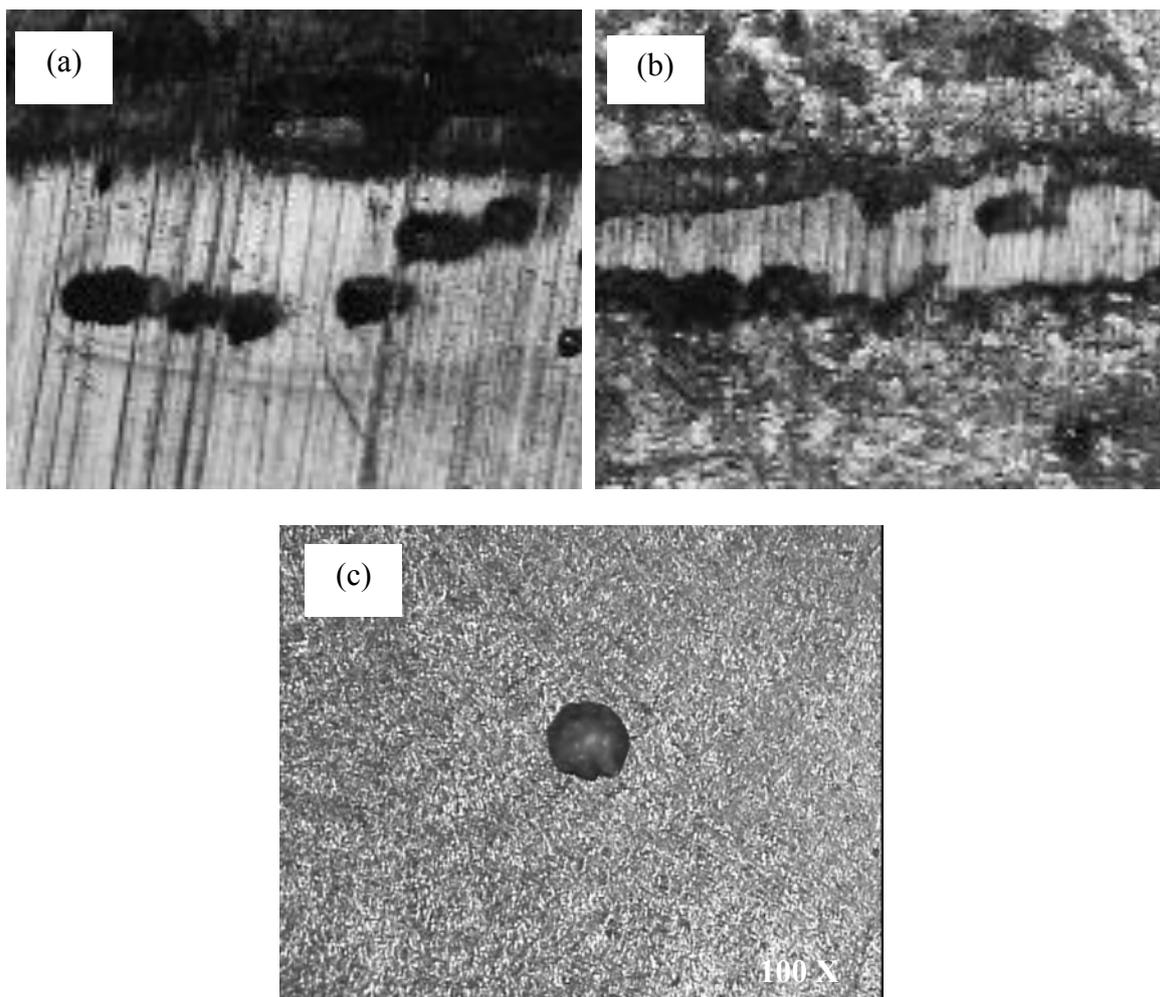


Figura 25: Imagens por microscopia óptica da superfície dos aços inoxidáveis 304 (a), 316 (b) e Nb (c) obtidas após ensaios de polarização em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de LiCl

Resultados dos potenciais em circuito aberto e das curvas de polarização anódica dos aços 304, 316 e Nb obtidas em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de LiCl são apresentados nas figuras 26 e 27, respectivamente.

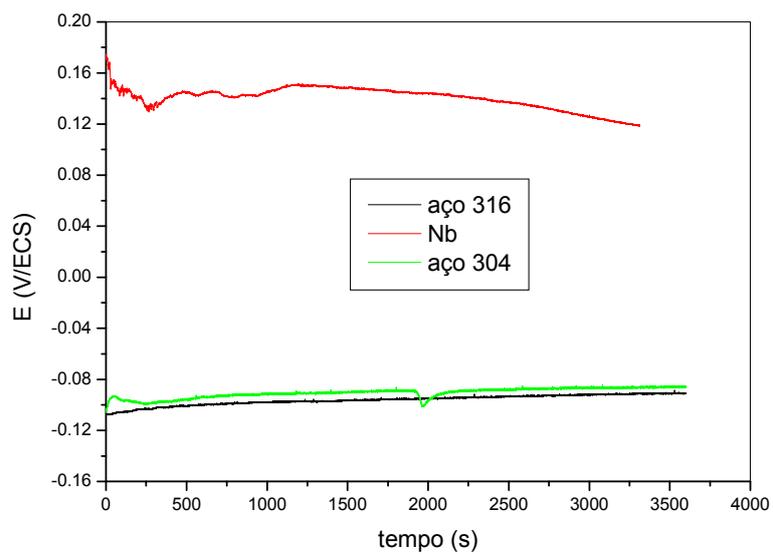


Figura 26: Potenciais em circuito aberto obtidos em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl}$

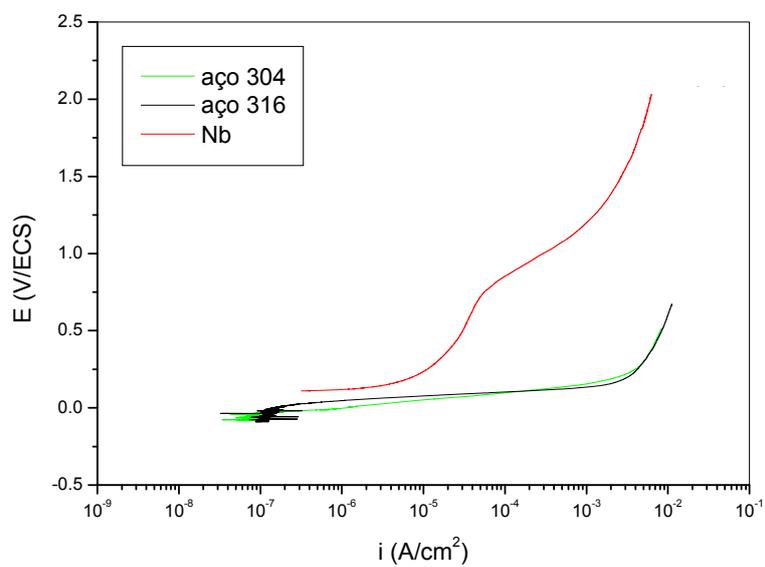


Figura 27: Curvas de polarização anódica dos aços inoxidáveis 304, 316 e Nb em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl}$

Como simples comparação, as imagens por microscopia óptica indicam uma importante diferença qualitativa entre o Nb e os aços da família 300. Com efeito, ao ataque generalizado provocado pelo  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl}$ , opõe-se o ataque localizado do Nb, o que, do ponto de vista de aplicações práticas, sobretudo nas plantas de fabricação de metanol, já é, por si só, de extrema importância. Contudo, mantendo-nos numa análise estritamente fundamentalista, o ataque localizado sofrido pelo Nb, mostrado no gráfico da figura 27 pode ser explicado pelo clássico mecanismo de ruptura do filme de óxido de Nb, em algum ponto fraco de sua estrutura e, em consequência, a ocorrência de uma micro-célula de aeração diferencial, responsável pela exposição do Nb metálico, o qual não apresenta nobreza termodinâmica em tais pontos, e, em decorrência se corrói.

Uma comparação entre as figuras 26 e 27 indica que o potencial de corrosão do Nb situa-se na faixa de passivação ao passo que a estabilização dos potenciais de corrosão dos aços 304 e 316 se situam na região de ativação.

A figura 28 apresenta o resultado da análise de XPS realizada na superfície do Nb antes do ensaio eletroquímico e revela que a fina película estável e protetora que se forma ao ar livre é de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

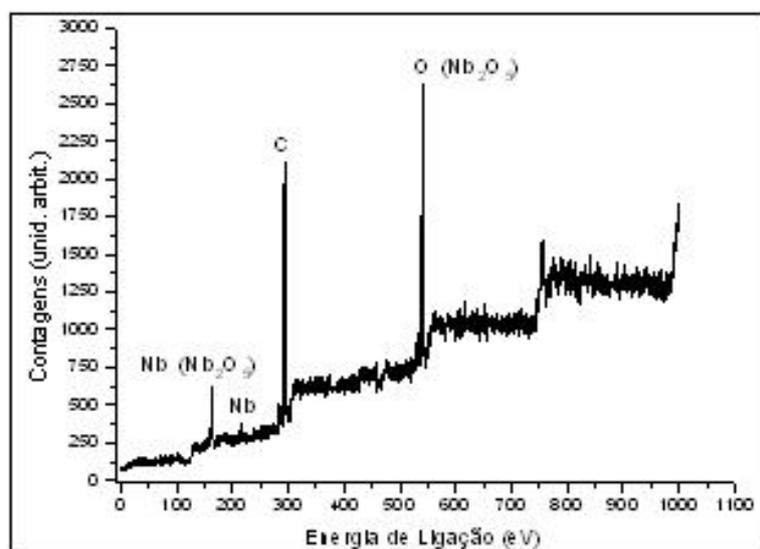


Figura 28: Resultado da análise de XPS realizada na superfície do Nb antes do ensaio eletroquímico

## 4.2 Corrosão Localizada do Nb no Domínio Passivo

### 4.2.1 Solução de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$

#### 4.2.1.1 Ensaio de polarização potencioestática

Para detectar as possíveis formas iônicas oriundas da dissolução do Nb, procedeu-se a uma polarização anódica mantendo potencioestaticamente um potencial (+0,4V/ECS) acima do potencial de pite (+0,230 V/ECS), recolheu-se o eletrólito para análises posteriores. Contudo, não foi possível tal análise, pois a técnica utilizada (ICP) não foi capaz de identificar a natureza dos íons, somente foi possível quantificar a presença de Nb. A tabela 10 apresenta tais resultados e mostra a quantidade de Nb encontrado nos eletrólitos após as polarizações.

Tabela 10: Resultado da análise de ICP realizada no eletrólito ( $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de HCl) após a polarização potencioestática do Nb

Eletrólito	Nb (mg/l)
Metanol + 0,4% HCl I	3797
Metanol + 0,4% HCl II	3909

As amostras de Nb antes ((a) e (b)) e depois ((c) e (d)) das polarizações são mostradas na figura 29; após os ensaios pode-se notar um ataque severo e a formação de um produto de corrosão, de cor esverdeada, sobre a superfície do material. Não foi possível identificar o produto de corrosão formado sob a superfície do Nb após a polarização em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de HCl, por difração de Raio-X, nem mesmo por análise de XPS, haja vista a coincidência entre as energias de ligação do Nb e do cloreto.

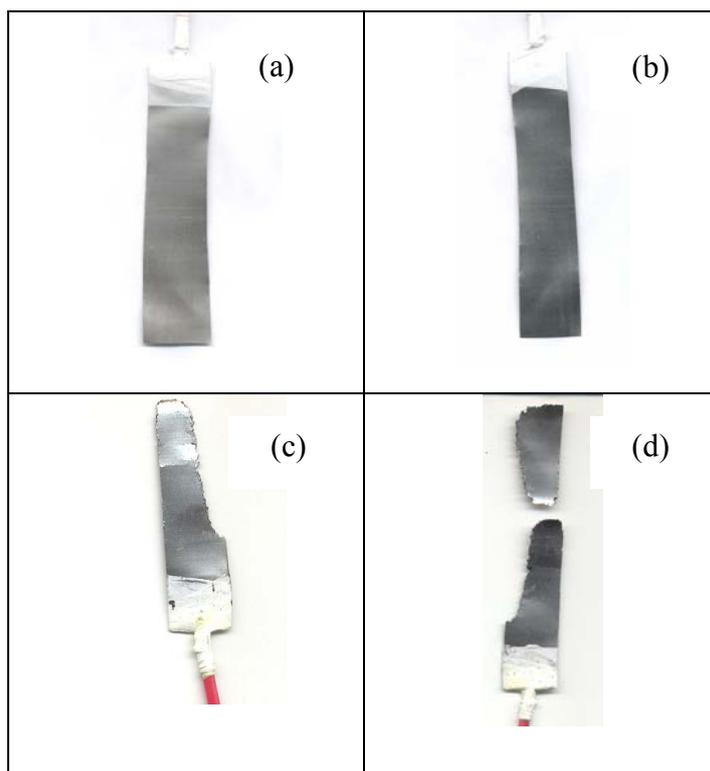


Figura 29: Fotografias das amostras de Nb antes ((a) e (b)) e após ((c) e (d)) polarização potencioestática por 32 horas no potencial de +400mV x ECS em meio de CH<sub>3</sub>OH + 0,4% de HCl

Observando o diagrama Nb-H<sub>2</sub>O [31], já mostrado na figura 3, pode-se notar que há a possibilidade da existência de substâncias dissolvidas como o íon metaniobato (NbO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ortonioabato (NbO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) e o íon pernioabato (fórmula química desconhecida). Recentemente, Asselin et al [52] apresentaram um novo diagrama E-pH para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O a 25, 75 e 95°C, os autores consideraram a presença dos íons metaniobato (NbO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e tetrahidróxido de nióbio (Nb(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup>) neste novo diagrama. A figura 30 mostra este novo diagrama para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O.

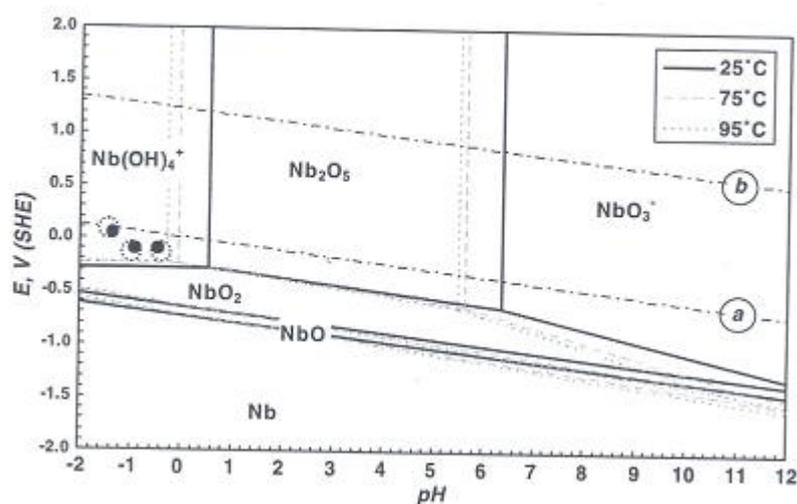
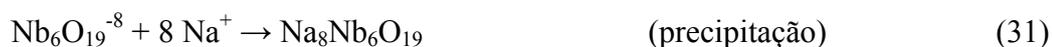
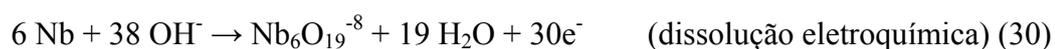


Figura 30: Digrama de E-pH para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O a 25,75 e 95°C [52].

Robin A. [4] pôde, através de difração de Raio-X , identificar um produto de corrosão encontrado após polarização por 120 min. do Nb em -0,5 V/ECS em 15% de NaOH a 50°C; tal produto foi identificado como o niobato de sódio (Na<sub>8</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>). O autor assume que este produto pode ocorrer conforme o mecanismo de dissolução-precipitação mostrado abaixo:



Vários outros trabalhos [53-58] comentam as dificuldades de identificar íons e produtos de Nb e Ta, principalmente em meio orgânico, onde a existência de literatura é escassa.

#### 4.2.1.2 Medidas do potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

A figura 31 mostra os resultados das medidas de potencial em circuito aberto e a figura 32 mostra as curvas de polarização do Nb em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de  $\text{HCl} + x\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,1; 0,5; 5; 10$  e  $50$ ).

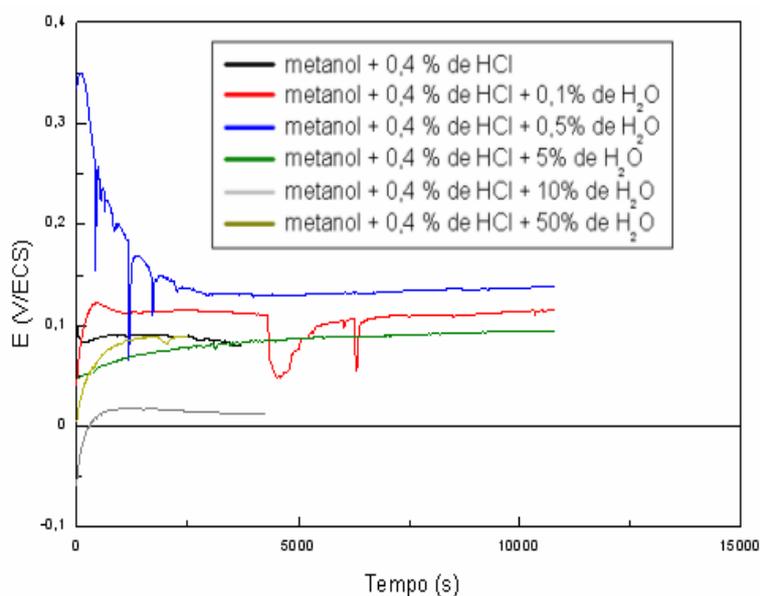


Figura 31: Medidas de potencial em circuito aberto em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de  $\text{HCl} + x\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,1; 0,5; 5; 10$  e  $50$ )

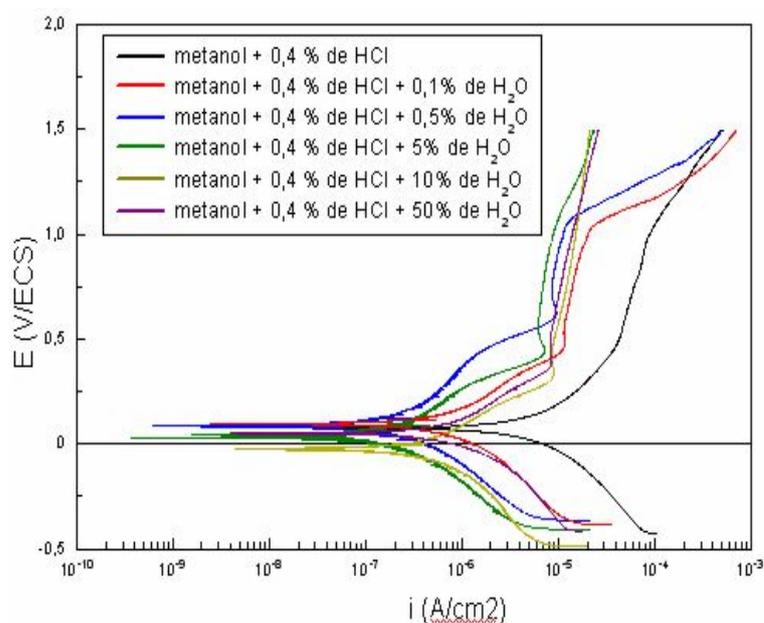


Figura 32: Curvas de polarização do Nb em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de  $\text{HCl} + x\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,1; 0,5; 5; 10$  e  $50$ )

Na figura 31 pode-se verificar que em todas as soluções estudadas os potenciais se estabilizam ao longo do tempo numa faixa de potenciais nobres (+0,01/ +0,15 V/ECS). Resultado similar foi encontrado por Palit G. e Elayaperumal K. [22] quando estes estudaram o comportamento do Nb em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  v/v de HCl.

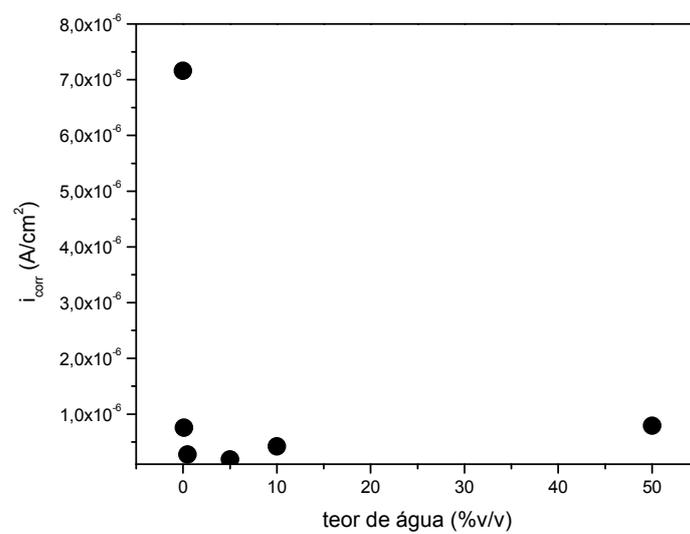
Nas curvas de polarização anódica da figura 32 observa-se o comportamento passivo do metal em todas as soluções; observa-se um pequeno pico de baixa intensidade de corrente nas soluções que continham água. Nas soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de HCl + x% de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) com  $x = 0, 0,1$  e  $0,5\%$  de água observa-se um rompimento da passividade, provavelmente pela agressão dos íons cloretos, e nota-se a formação de pites. Com o aumento progressivo do teor de água até  $0,5\%$ , pode-se observar um pequeno aumento do potencial de ruptura verificando assim que a adição da água contribui para a inibição do processo corrosivo do material. A partir da adição de  $5\%$  de água na solução a passividade do Nb não é rompida e não se verificaram pites após os ensaios.

A partir das curvas de polarização anódica determinou-se as densidades de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), pelo método de extrapolação de Tafel, e as densidades de passivação ( $i_{\text{pass}}$ ) num potencial fixo de  $+0,75\text{V/ECS}$ . Os valores de tais densidades são apresentados na tabela 11 e nas figuras 33 e 34 em função do teor de água das soluções.

A adição de água nas soluções metanólicas provoca uma diminuição tanto nas densidades de corrente de corrosão como nas de passivação, o que indica o aumento da resistência à corrosão do Nb nas soluções metanólicas contendo  $0,4\%$  de HCl.

Tabela 11: Valores das densidades de corrente de corrosão do Nb em função do teor de água

% (v/v) água	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{\text{pass}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
0	$7,2 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-5}$
0,1	$7,5 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-5}$
0,5	$2,7 \times 10^{-7}$	$8,8 \times 10^{-6}$
5	$1,8 \times 10^{-7}$	$6,8 \times 10^{-6}$
10	$4,2 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-5}$
50	$7,9 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-5}$

Figura 33: Resultados das densidades de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) do Nb em função do teor de água (%v/v)

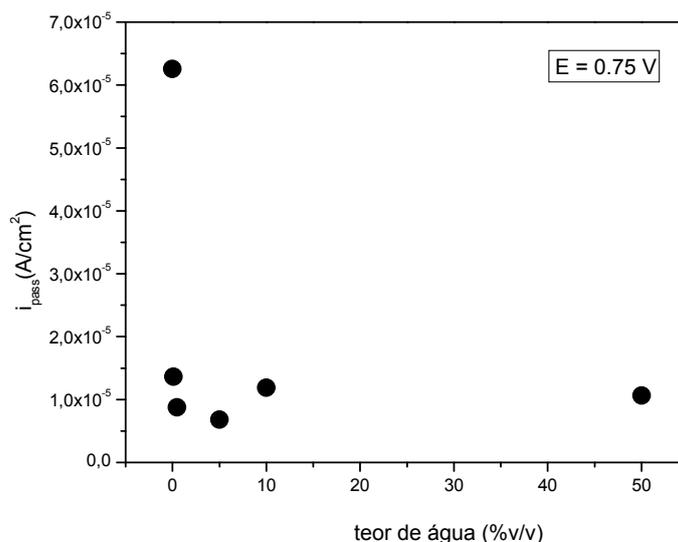


Figura 34: Resultados das densidades de passivação ( $i_{pass}$ ) do Nb em função do teor de água (%v/v)

A figura 35 mostra as imagens, obtidas por microscópio óptico, da superfície do Nb após os ensaios eletroquímicos em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de  $\text{HCl} + \%x$  de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$  (a),  $x = 0,1$ (b),  $x = 0,5$  (c)). Conforme mencionado anteriormente, após os ensaios eletroquímicos foi observada a corrosão por pites no Nb nestas soluções, nas demais não se verificou nenhum tipo de corrosão. Aparentemente os pites não eram profundos, e se encontravam em pequenas quantidades.

Testes potenciodinâmicos do Ta em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5\%$  m/m de  $\text{HCl} + x\%$  m/m de  $\text{H}_2\text{O}$  (com  $x$  variando de 0,03% a 4%) mostraram que o aumento da concentração de água resulta num aumento do potencial de pite e de repassivação. A densidade de corrente passiva é pequena ( $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e independe da concentração de água, pequenas concentrações de água já são suficientes para passivar o material [59].

Palit e colaboradores [22] estudaram o comportamento eletroquímico de materiais como Ti, Ta e Nb em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de (v/v)  $\text{HCl}$ . A corrosão localizada foi observada e os potenciais de pites encontrados foram respectivamente de -30, +500 e +320mV/ ECS.

Kelly e Moran [60] verificaram que, a corrosão por pite em meio metanólico é tipicamente observada em ensaios eletroquímicos, pois a adição de HCl, para diminuir a queda ôhmica da solução, provoca a ruptura da película passiva segundo a ação dos cloretos.

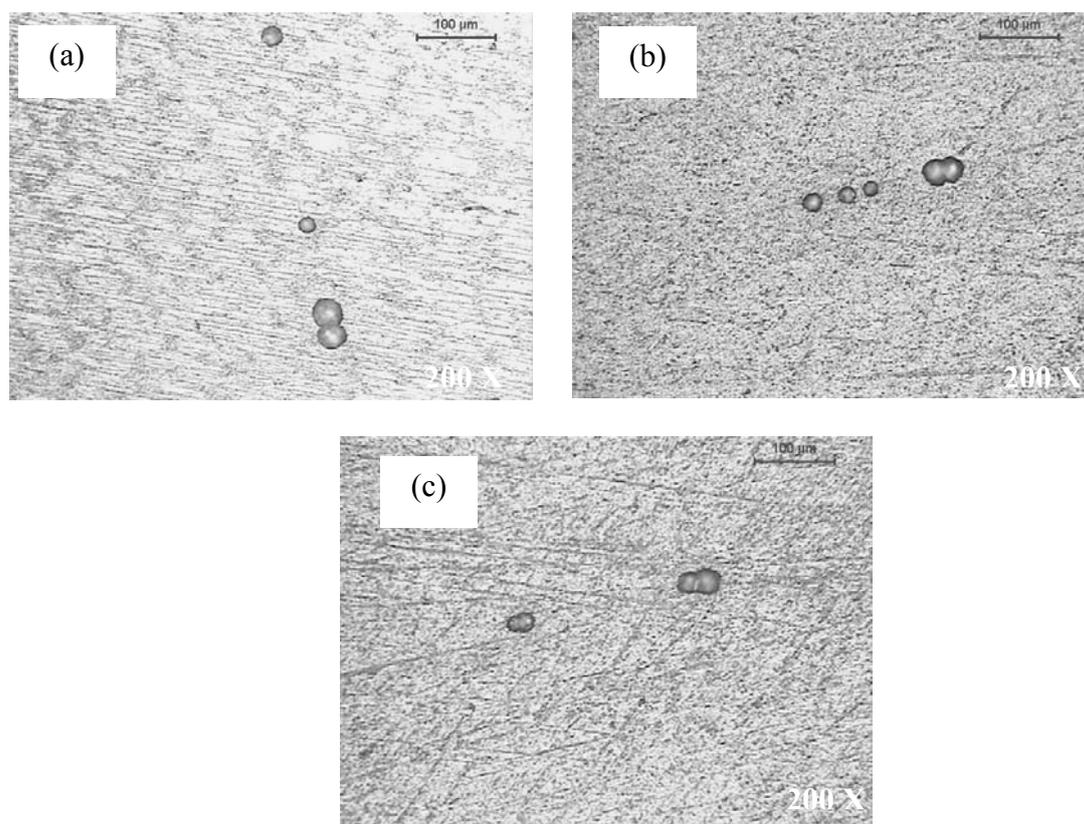


Figura 35: Imagens da superfície do Nb após os ensaios eletroquímicos em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de HCl + %x de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$  (a),  $x = 0,1$ (b),  $x = 0,5$  (c))

#### 4.2.1.3 Medidas de impedância eletroquímica

Foram realizadas também medidas de impedância eletroquímica; os resultados são mostrados na figura 36. Pode-se observar em todos os diagramas a presença de um arco capacitivo com elevada resistência à polarização, o que é característico de materiais passivos. É importante ressaltar que a adição de água à solução metanólica faz

aumentar o valor desta resistência, o que corrobora com os ensaios de polarização potenciodinâmica.

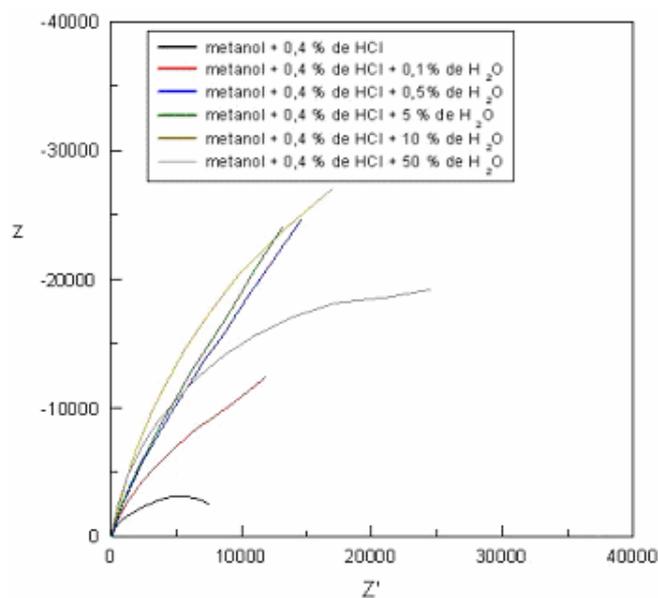


Figura 36: Diagrama de Nyquist dos ensaios de impedância do Nb em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de HCl + x% de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,1; 0,5; 5; 10$  e  $50$ )

### 4.3 A Corrosão Localizada do Nb por Oxidação da Solução Metanólica

#### 4.3.2 Solução de metanol + LiCl

##### 4.3.2.1 Medidas do potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

Na figura 37 estão representados os resultados dos potenciais em circuito aberto do Nb em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de LiCl + x% de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,5; 2; 8; 10$ ). Observam-se potenciais estabilizados ao longo do tempo numa faixa de potenciais (+0,08/+0,2 V/ECS).

Através das curvas de polarização anódica (figura 38), pode-se notar inicialmente o comportamento passivo do Nb em todas as soluções estudadas, o que é compatível com os valores de potencial de corrosão observados na figura 37, sendo que

tal passividade é rompida e verificado um ataque local pela formação de pites nas soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl} + x\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) com  $x = 0; 0,5; 2$  e  $8$ . Adicionando-se 10% de água na solução a passividade do metal não é rompida e, portanto, não se observaram pites após os ensaios.

Variando o teor de água até 8%, pode-se observar um aumento do potencial de ruptura o que indica que a adição da água contribuiu para a inibição do processo corrosivo do material.

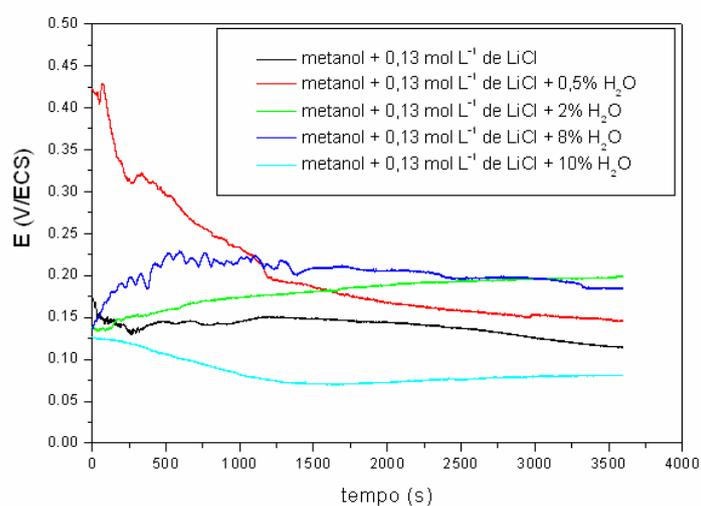


Figura 37: Resultados das medidas de potencial em circuito aberto

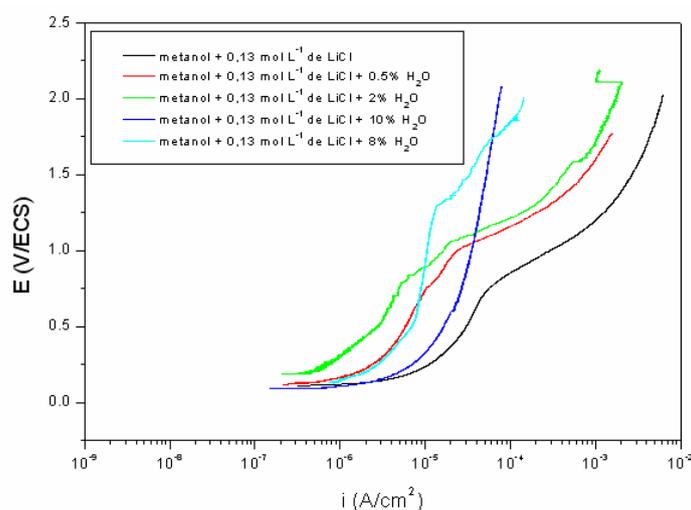


Figura 38: Curvas de polarização do Nb em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl} + x\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v) ( $x\% = 0; 0,5; 2; 8$  e  $10$ )

Os valores de densidades de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) foram obtidos pelo ponto de intersecção do valor de  $E_{\text{corr}}$  com  $\beta_a$ , os de densidades de passivação ( $i_{\text{pass}}$ ) foram obtidos fixando um potencial de +0,75V/ECS. Os valores de tais densidades obtidos nas curvas de polarização anódica são mostrados na tabela 12 e nas figuras 39 e 40 em função do teor de água das soluções.

De um modo geral, adicionando-se água nas soluções metanólicas ocorre uma diminuição tanto nas densidades de corrente de corrosão como nas de passivação. Acima de 8% há uma tendência de aumentar estas densidades; tal fato merece ser melhor estudado. Assim como nas soluções metanólicas contendo 0,4% de HCl, pode-se notar um aumento da resistência à corrosão do Nb nas soluções metanólicas neutras com a adição de H<sub>2</sub>O.

Tabela 12: Valores das densidades de corrente de corrosão do Nb em função do teor de água

% (v/v) água	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{\text{pass}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
0	$8,0 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-5}$
0,5	$1,8 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-6}$
2	$5,5 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-6}$
8	$2,0 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-6}$
10	$4,4 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-5}$

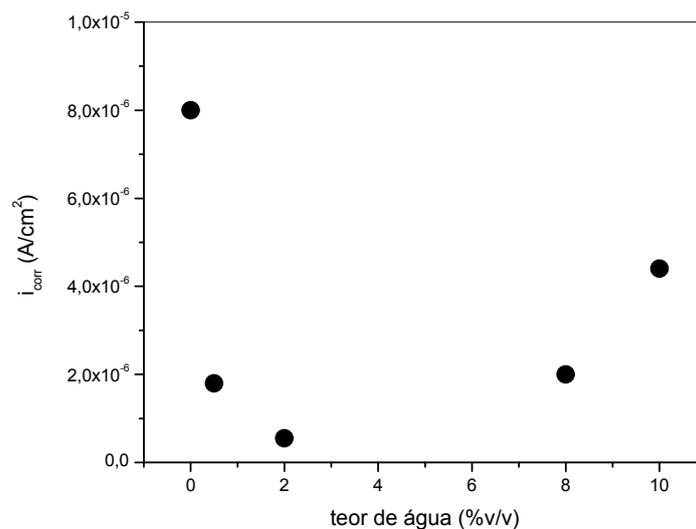


Figura 39: Resultados das densidades de corrente de corrosão ( $i_{corr.}$ ) do Nb em função do teor de água

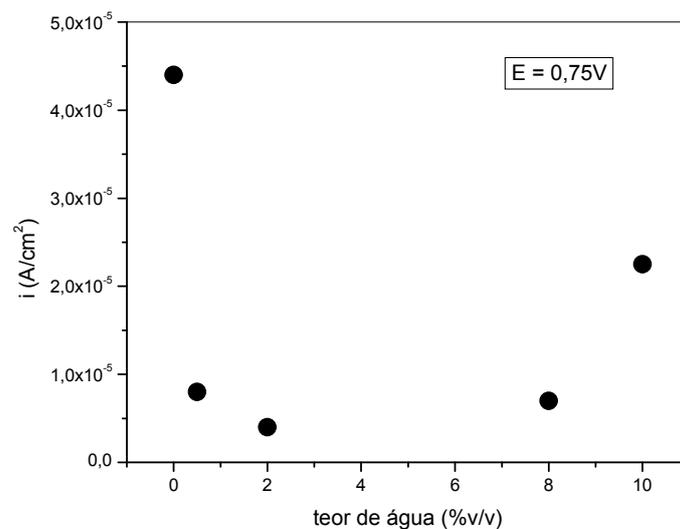


Figura 40: Resultados das densidades de corrente de passivação ( $i_{pass.}$ ) do Nb em função do teor de água

Na figura 41 constata-se que, após os ensaios eletroquímicos, houve corrosão localizada no Nb quando o material foi ensaiado em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl} + \%x$  de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$  (a),  $x = 0,5$ (b),  $x = 2$ ,  $x = 8$  (c)) e como nas soluções

metanólicas contendo 0,4% de HCl, os pites verificados não eram profundos, e se encontravam em pequenas quantidades.

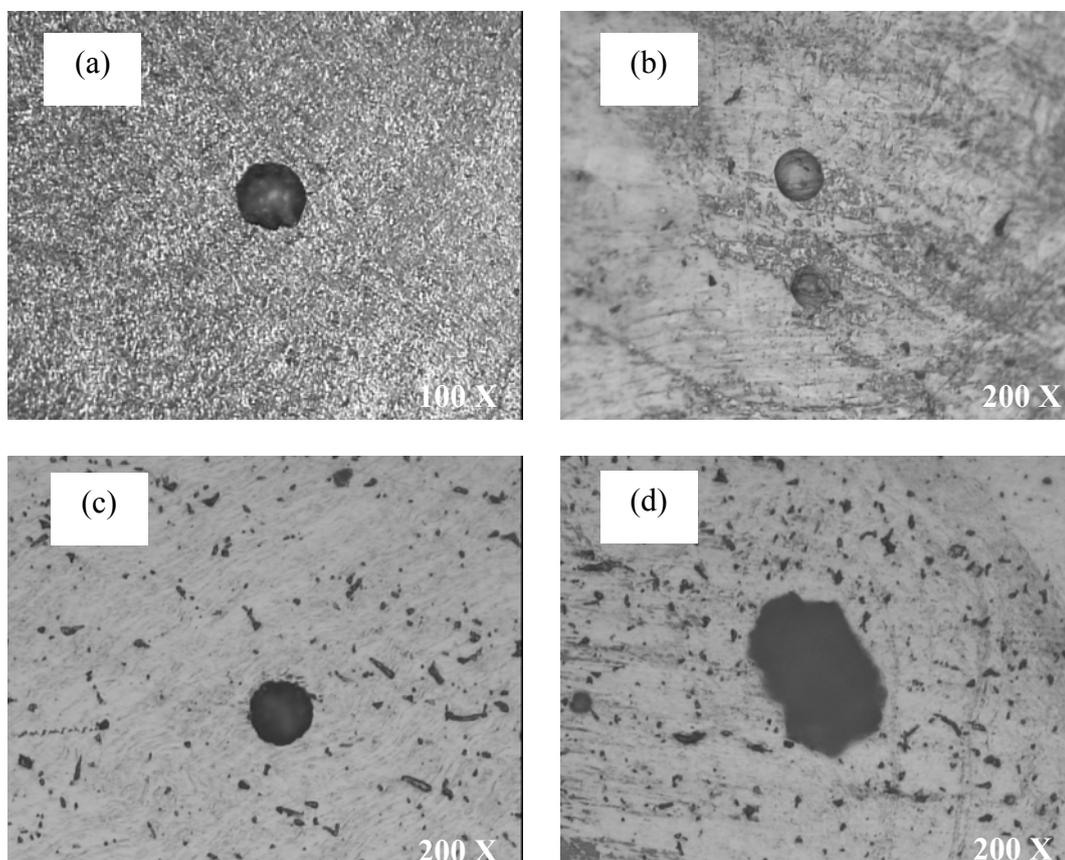


Figura 41: Imagens da superfície do Nb após os ensaios eletroquímicos em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiCl} + \%x$  de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$  (a),  $x = 0,5$  (b),  $x = 2$  (c),  $x = 8\%$  (d))

#### 4.3.3 Solução de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiClO}_4$

##### 4.3.3.1 Medidas de potencial em circuito aberto e curva de polarização

Considerando o emprego do  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte, foram conduzidos ensaios eletroquímicos apresentados a seguir.

As figuras 42 e 43 mostram, respectivamente, os resultados das medidas de potencial em circuito aberto e curva de polarização anódica do Nb em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  e de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$ .

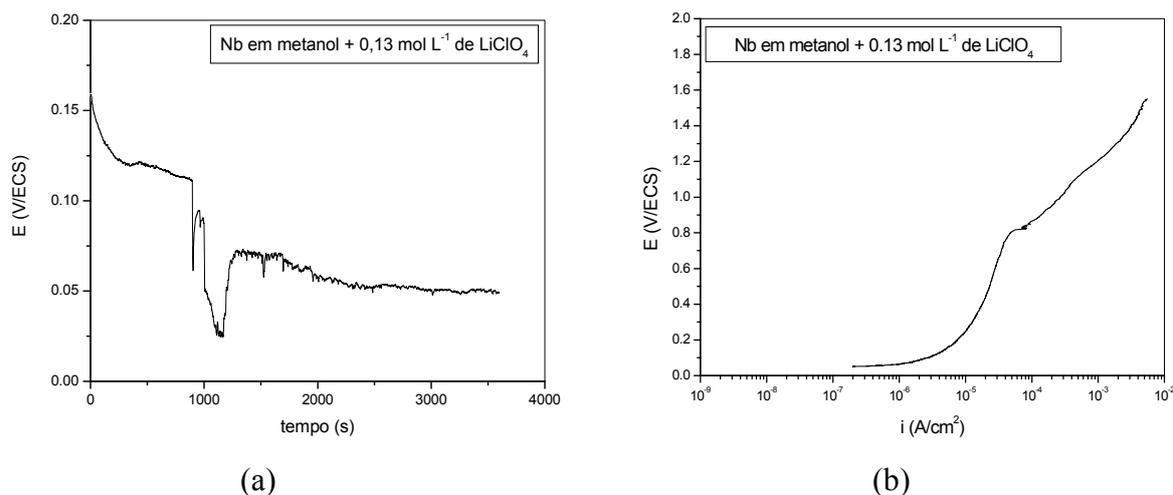


Figura 42: Resultado das medidas de potenciais em circuito aberto (a) e curva de polarização anódica (b) do Nb em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$

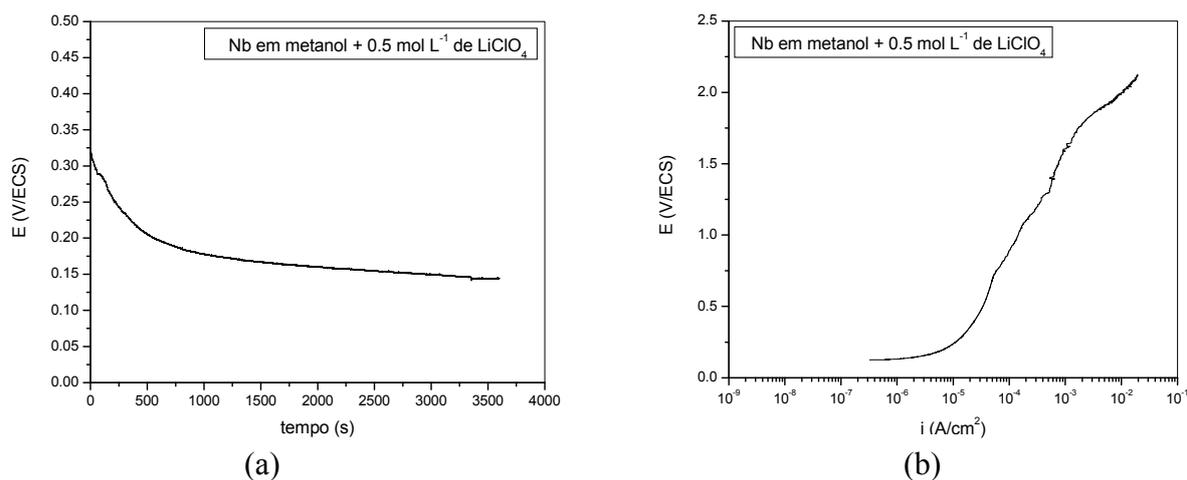


Figura 43: Resultado das medidas de potenciais em circuito aberto (a) e curva de polarização anódica (b) do Nb em meio de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$

Como ocorrido nas soluções metanólicas com HCl e LiCl, o material apresentou um comportamento espontaneamente passivo, com potencial estabilizado em torno de +0,05 V/ECS (figura 42(a)) para solução de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  e +0,15 V/ECS para a solução de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$ , como mostrado na figura 43(a). Através da polarização anódica apresentada nas figuras 42(b) e 43(b) verificou-se que em potenciais em torno de +0,8V e acima de +1,75 V/ECS respectivamente, um

severo ataque localizado é observado, gerando agora inúmeros pites, mas tendo uma aparência diferente dos demais encontrados nas outras soluções.

A figura 44 apresenta as imagens da superfície do Nb, obtidas por microscópio óptico, feitas após os ensaios eletroquímicos nas soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (a) e  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (b).

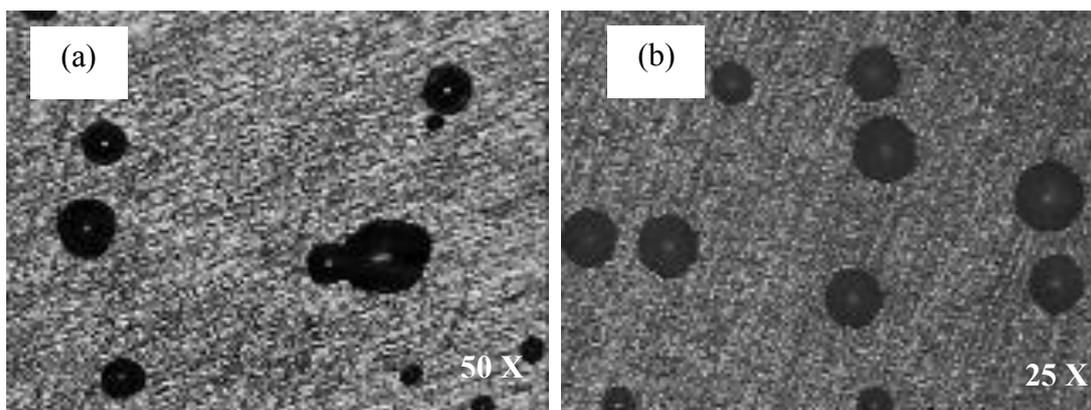


Figura 44: Imagens microscópicas da superfície do Nb, feitas após os ensaios eletroquímicos nas soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (a) e  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (b)

Para melhor visualização dos pites foram realizadas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do Nb, após os ensaios eletroquímicos nas soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (figura 45(a)) e  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (figura 45(b)). Com isso pode-se constatar que os pites tinham uma forma bastante arredondada, possuíam pouca profundidade e eram similares entre si. Tais pites, chamados aqui de *pites arredondados* não possuíam características morfológicas iguais dos pites dito *normais* apresentados anteriormente.

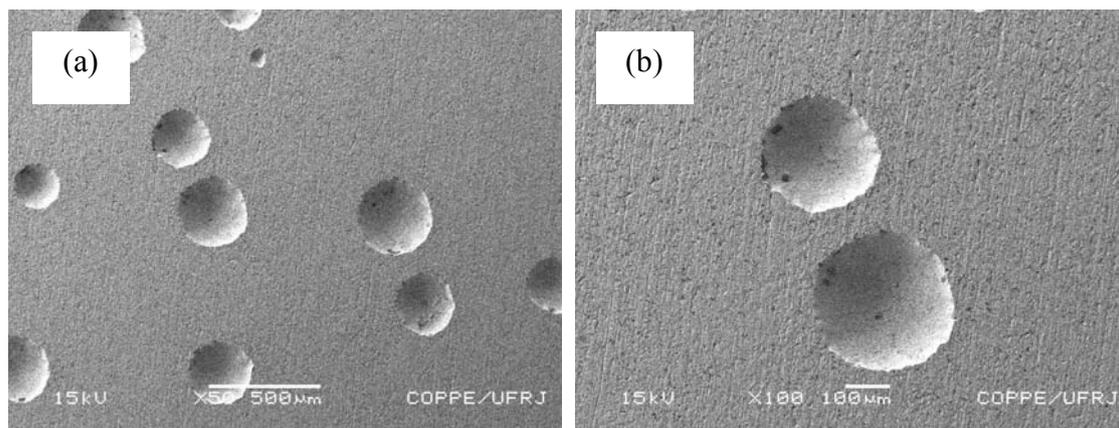


Figura 45: Imagens obtidas por MEV, após os ensaios eletroquímicos nas soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (a) e  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  (b)

#### 4.4 Comparação entre o Nb e a Pt nas Soluções Metanólicas com Diferentes Eletrólitos Suportes

Para poder estudar criteriosamente a ocorrência de tais *pites arredondados* foi conveniente analisar as soluções metanólicas com diferentes eletrólitos suportes; utilizando-se como eletrodo de trabalho a Pt, para efeito comparativo com o Nb bem como para determinação do potencial redox das soluções metanólicas.

As figuras 46, 47, 48 e 49 apresentam os resultados das curvas de polarizações anódicas do Nb e da Pt nas soluções metanólicas com três eletrólitos suportes ( $\text{HCl}$ ,  $\text{LiCl}$  e  $\text{LiClO}_4$ ).

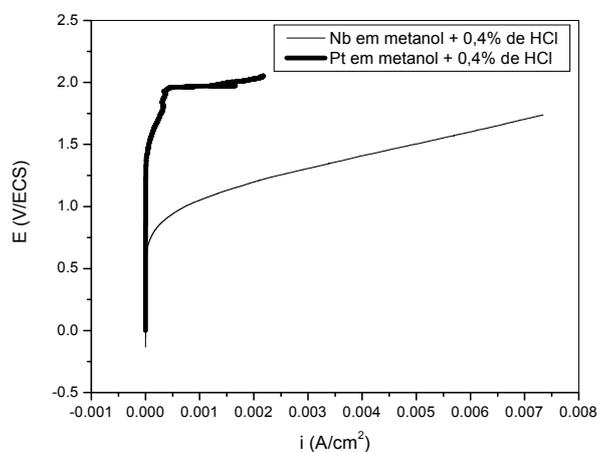


Figura 46: Resultados das curvas de polarização anódica do Nb e da Pt na solução de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,4\%$  de  $\text{HCl}$ , meio aerado,  $v = 10 \text{ mV/s}$

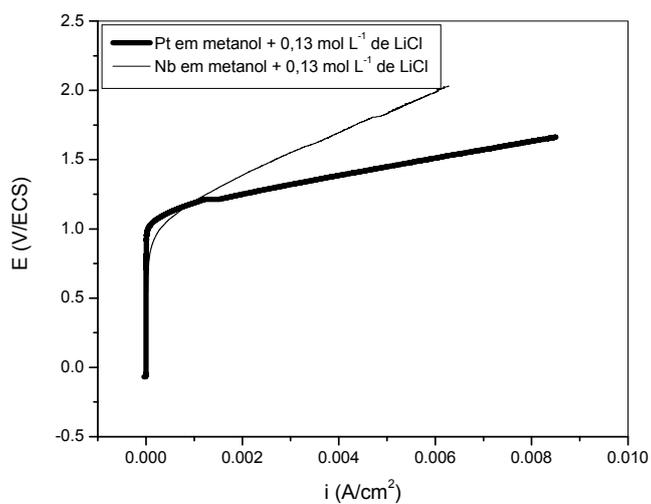


Figura 47: Resultados das curvas de polarização anódica do Nb e da Pt na solução de CH<sub>3</sub>OH + 0,13 mol L<sup>-1</sup> de LiCl, meio desaerado,  $v = 0,33\text{mV/s}$

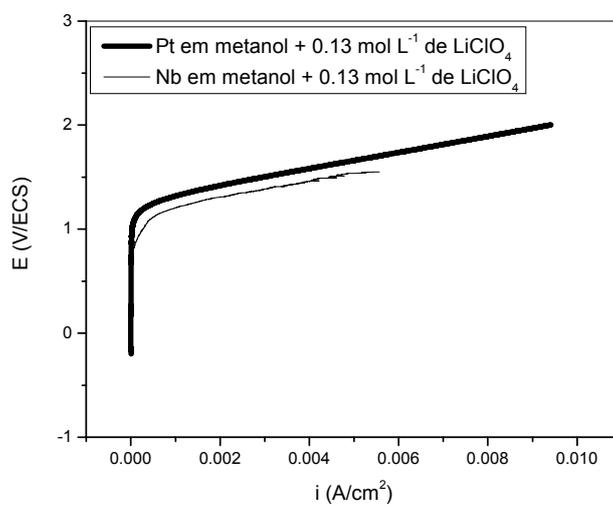


Figura 48: Resultados das curvas de polarização anódica do Nb e da Pt na solução de CH<sub>3</sub>OH + 0,13 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>, meio desaerado,  $v = 0,33\text{mV/s}$

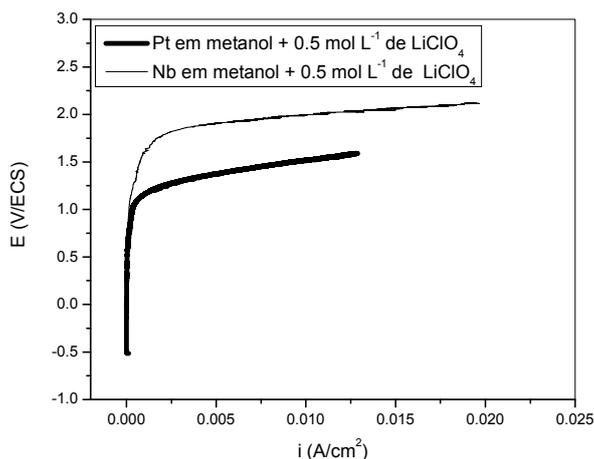


Figura 49: Resultados das curvas de polarização anódica do Nb e da Pt na solução de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$ , meio desaerado,  $v = 0,33 \text{ mV/s}$

De um ponto de vista puramente morfológico há uma sensível diferença entre os pites mostrados na figura 44 e os anteriormente reportados na figura 41. Com efeito, tudo nos leva a crer que os pites formados em altos valores de sobretensão de  $\text{O}_2$ , em particular os pites referentes às curvas de polarização do Nb e da Pt em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$ , podem ser associados com a oxidação da própria solução metanólica, ao passo que os pites referenciados às curvas em meios de  $\text{HCl}$  e  $\text{LiCl}$ , seriam do tipo *normais*.

Não é evidente, nem tampouco reportado na literatura como se processa a formação destes *pites arredondados*, rasos, em valores de potenciais tão elevados quanto  $1,5 \text{ V x ECS}$ ,  $500 \text{ mV}$  acima do desprendimento de  $\text{O}_2$  sobre o eletrodo de Pt. No caso dos potenciais se situarem na faixa de potenciais dentro do limite de estabilidade do eletrólito líquido, os pites seriam gerados por dissolução anódica, gerando os *pites normais*.

Sabe-se que o metanol pode ser oxidado a ácido fórmico ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ), formaldeído ( $\text{HCOH}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Segundo Iwasita [61], a formação destes produtos

de oxidação do metanol depende de condições experimentais como: rugosidade da superfície, concentração do metanol, eletrólito suporte, tempo de eletrólise e temperatura da solução.

A existência de tais intermediários na oxidação do metanol é de consenso de diversos pesquisadores, porém, não se sabe completamente qual o mecanismo para esta oxidação. O mais relevante a respeito deste mecanismo é a ocorrência de uma adsorção do metanol sobre sítios favorecidos energeticamente na superfície, havendo perda sequencial dos prótons para dar origem a uma seqüência de intermediários hidrogenados (de tempos curtos) multiplamente ligados que se convertem em CO adsorvido linearmente. A análise cinética sugere que o mecanismo para a oxidação do metanol sobre platina envolve o ataque de H<sub>2</sub>O sobre a molécula de CO. Acima de 0,6V/ ERH (eletrodo reversível de hidrogênio) o CO é oxidado rapidamente na superfície da platina podendo oxidar-se diretamente a CO<sub>2</sub> em altos potenciais.

Ainda segundo Iwasita e colaboradores [62] quando estudaram, utilizando HPLC, os produtos de oxidação do metanol formados em diferentes eletrólitos suportes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HClO<sub>4</sub>) observaram que são formadas quantidades semelhantes de HCO<sub>2</sub>H e HCOH, sendo que a quantidade de CO<sub>2</sub> é aumentada (de 6% para 57% ) quando se troca o eletrólito suporte de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para HClO<sub>4</sub>.

#### ***4.5 Determinação dos Produtos Formados Durante a Oxidação do Metanol***

Como uma tentativa de identificação dos possíveis produtos, gerados durante a oxidação do metanol, realizou-se análise através de *spot test* e análise por

espectroscopia de infravermelho na solução de metanol + 0,13 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>, recolhida após ensaio eletroquímico.

Na análise do *spot test* para identificação do formaldeído não se observou à formação deste produto, pois quando se adicionaram gotas de 2,4 dinitro fenil hidrazina não houve a formação de um precipitado amarelo, indicando a presença do formaldeído.

O ácido fórmico também não pôde ser identificado por *spot test*, pois uma vez adicionado iodeto seguido do reagente amido, não se verificou a mudança de coloração da solução. Caso houvesse o ácido, a solução incolor tornar-se-ia azul.

A figura 50 apresenta os resultados dos espectros de infravermelho realizados antes e depois dos ensaios eletroquímicos, pode-se observar que os espectros são bastante semelhantes, não indicando a presença de outros grupos funcionais, portanto também não foi possível identificar os produtos formados pela oxidação do metanol.

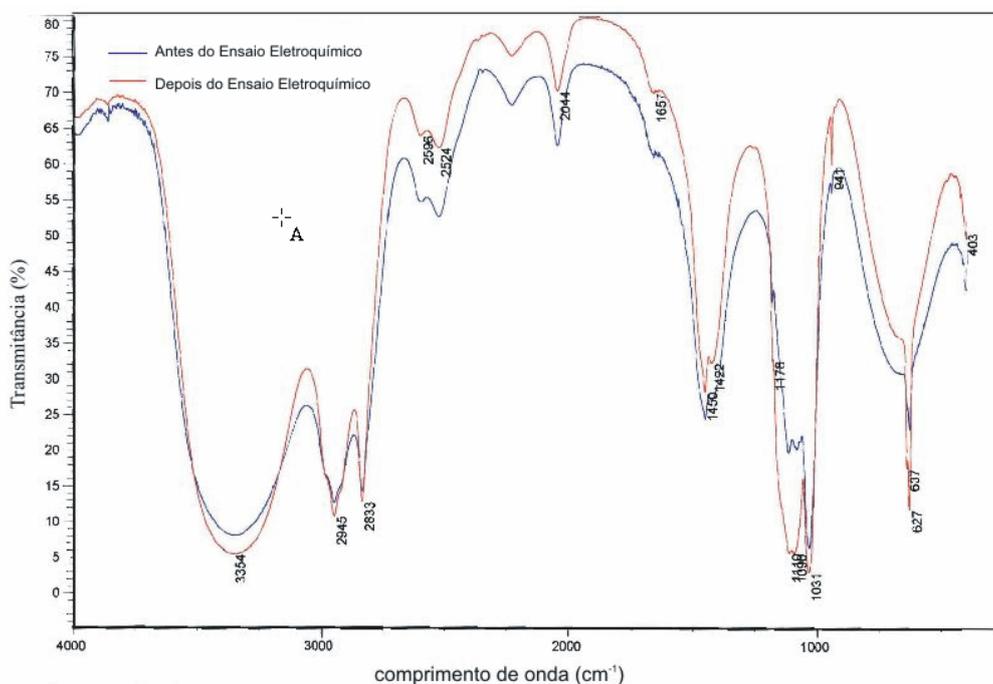


Figura 50: Espectros de infravermelho realizados antes e depois dos ensaios eletroquímicos

A dificuldade de detecção destes produtos também foi citada por Batista e colaboradores [62]; Outros autores [63-65] verificaram que esta detecção somente é possível utilizando métodos muito sensíveis e modernos de espectroscopia que consistem em células eletroquímicas conectadas a um espectrômetro de massa (DEMS – Espectrometria de Massa Diferencial Eletroquímica), Espectroscopia de infravermelho FT (FTIR) *in situ* e Cromatografia de líquido de alta performance (HPLC).

#### ***4.6 Resultados do Nb em Soluções Metanólicas com Diferentes Eletrólitos Suportes (0,4% de HCl, 0,13 mol L<sup>-1</sup> de LiCl, 0,13 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub> e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>)***

A figura 51 resume os resultados das curvas de polarização do Nb em soluções metanólicas com diferentes eletrólitos suportes.

Como se pode verificar, quando se comparam as soluções metanólicas contendo eletrólitos suportes ácidos e neutros, com concentrações de cloreto aproximadas, os resultados eletroquímicos são diferentes. Por exemplo, a solução ácida mostra uma passivação mais bem definida, provavelmente proveniente da existência de água contida no HCl. Verifica-se, porém que nesta solução o Nb é menos resistente à corrosão localizada (menor  $E_{ruptura}$ ).

Por outro lado, em soluções metanólicas com eletrólitos suportes neutros de mesmas concentrações aproximadas, observa-se comportamento anódico resultando em pites rasos e pouco profundos (LiCl) e semi-esféricos (LiClO<sub>4</sub>);

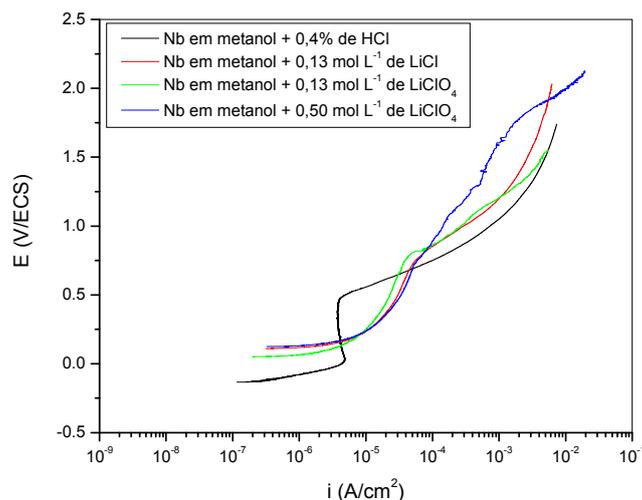


Figura 51: Curvas de polarização anódica do Nb em diferentes eletrólitos suportes

Johnson e colaboradores [66], quando de seus estudos sobre o comportamento do metanol utilizando o perclorato verificaram que este contamina o etanol, através de reação eletroquímica, produzindo íons cloretos, tanto no processo catódico como no anódico segundo as reações:



Segundo os autores, os pites observados em perclorato como eletrólito suporte pode ser consequência da contaminação com cloretos do meio corrosivo.

A escolha do eletrólito suporte para estudos eletroquímicos deve ser criteriosamente avaliada, pois, eletrólitos suportes que são assumidos como inertes em solução aquosa parecem ter alguma participação no processo corrosivo no meio alcoólico.

Os resultados acima apresentados podem ser resumidos da seguinte forma:

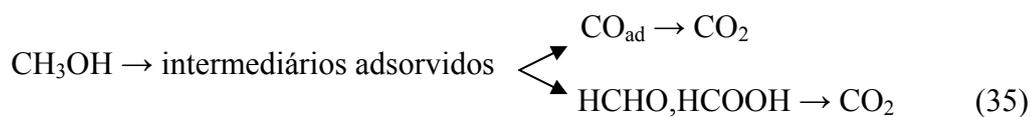
- 1) O Nb metálico apresenta espontaneamente uma película de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a qual confere ao metal um grau de nobreza prática equivalente ao de um metal de alta nobreza termodinâmica. Contudo, uma vez removida tal película, sua nobreza é inferior à do zinco (tabela 1).
- 2) O Nb apresenta, na maioria dos meios corrosivos usuais, passivação.
- 3) Esta passivação pode ser rompida em meio metanólico anidro onde medidas eletroquímicas requerem eletrólitos suportes. Na presente tese, estudou-se o Nb em presença de HCl, LiCl e  $\text{LiClO}_4$ , variando os teores de água na solução.
- 4) Houve comportamentos distintos em tais eletrólitos. Por exemplo, em presença de  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiCl}$  houve corrosão por pites, caracterizados por pequeno número e pouca profundidade. O mesmo ocorreu na presença de  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ . À guisa de comparação, no eletrólito  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiCl}$  aços inoxidáveis da família 300 apresentaram corrosão generalizada intensa, e não pites. Em presença de  $\text{LiClO}_4$ , ocorreram pites de natureza distinta dos anteriores em meio de LiCl, caracterizados por sua forma semi-esférica. Tais pites foram os que denominamos de *pites arredondados*.

- 5) Uma comparação entre Nb e Pt nestes mesmos meios indicou uma oxidação do metanol em presença de  $\text{LiClO}_4$ . Em presença de HCl e LiCl metanol permaneceu estável.

A figura 52 mostra que há uma passivação do Nb, em ácido fórmico sem formação de pites.

A etapa seguinte de oxidação do eletrólito consistiria na formação de formaldeído ou então na formação de  $\text{CO}_2$ , último produto da cadeia de oxidação do metanol.

Segundo Iwasita [61], seguindo sugestão de Breiter, o processo de oxidação total consistiria nas seguintes reações paralelas:



Pela figura 53, pode-se observar que, em presença de formaldeído, o Nb também se passiva e não há formação de pites.

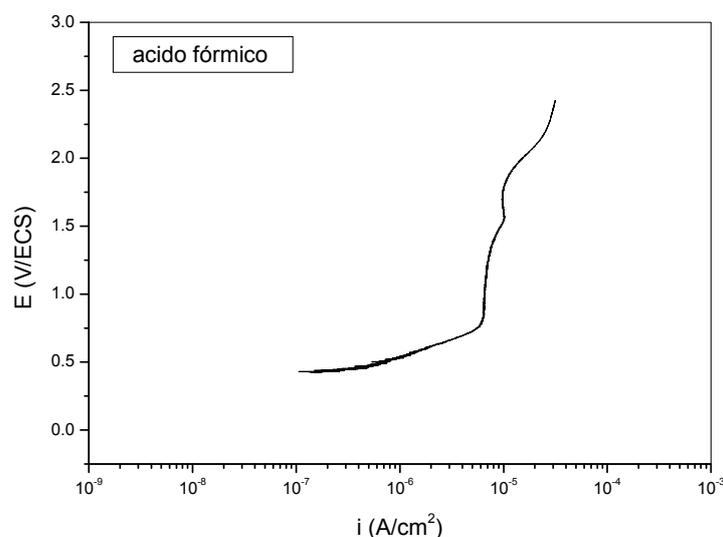


Figura 52: Curva de polarização do Nb em meio de ácido fórmico

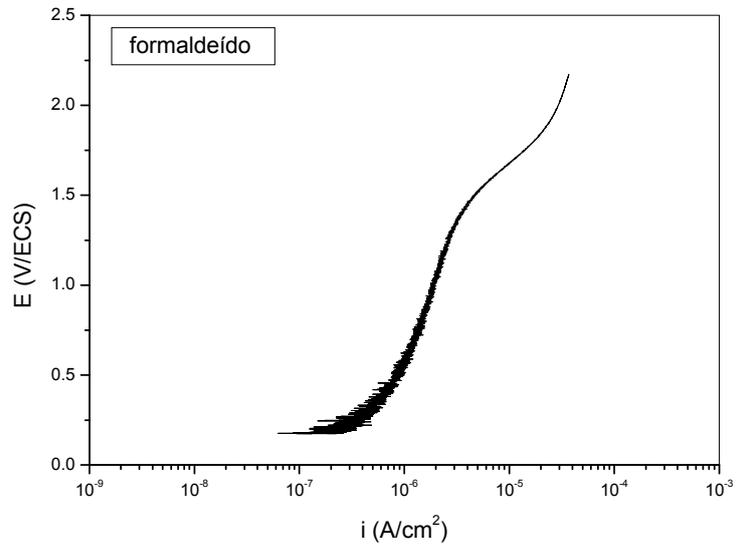


Figura 53: Curva de polarização do Nb em meio de formaldeído

## CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

- O Nb apresentou melhor resistência à corrosão, em soluções metanólicas contendo LiCl, quando comparado com aços inoxidáveis 304 e 316.
- A técnica de espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma não foi capaz de identificar a natureza dos íons de Nb, quando amostras de folhas de Nb metálicos foram polarizadas em meio metanólico contendo 0,4% HCl.
- Observou-se um comportamento espontaneamente passivo do Nb em todas as soluções metanólicas estudadas.
- O Nb é passível de sofrer corrosão localizada em soluções metanólicas contendo 0,4% de HCl e  $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de LiCl sem a adição de água ou com pequenas concentrações de água. Os pites encontrados eram pequenos, não eram profundos, e se encontravam em pequenas quantidades.
- Baixos teores de água são suficientes para passivar totalmente o Nb em soluções metanólicas com 0,4% de HCl e  $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de LiCl
- De um modo geral a adição de água nas soluções metanólicas contendo 0,4% de HCl e  $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  de LiCl provocou uma diminuição nas densidades de corrente de corrosão e nas de passivação, aumentando assim a resistência à corrosão do Nb.

- Ensaios eletroquímicos do Nb nas soluções metanólicas contendo  $\text{LiClO}_4$  mostraram que a superfície do material é afetada por pites que são morfologicamente diferenciáveis dos pites ditos *normais*. A ocorrência destes *pites arredondados* foi associada à oxidação do metanol em altos potenciais.
- Estudando as soluções metanólicas com diferentes eletrólitos suportes e observando as superfícies do material após os ensaios eletroquímicos pode-se verificar que, em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiClO}_4$ , possíveis oxidações do metanol podem ocorrer, já em soluções de  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$  e  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{LiCl}$  este fato não foi observado.
- O emprego dos eletrólitos suportes nos estudos eletroquímicos em soluções orgânicas deve ser criteriosamente avaliado, pois se verificou que os resultados encontrados estão diretamente relacionados com a escolha do eletrólito suporte utilizado.
- Diante dos resultados encontrados e da boa resistência à corrosão do Nb, pode-se verificar que o material é bastante promissor para ser utilizado em várias indústrias, em diversos meios agressivos.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Proceder a análises químicas analíticas que caracterizam os possíveis íons de Nb em solução metanólica;
- Caracterizar, tanto cristalograficamente, quanto morfológicamente os filmes de óxidos de Nb em soluções metanólicas, utilizando técnicas adequadas de análise de superfície;
- Correlacionar a fenomenologia dos pites com a variação dos teores de cloretos;
- Realizar medidas eletroquímicas na ausência de eletrólito suporte, utilizando para isso ultramicroeletrodo de Nb como eletrodo de trabalho;
- Utilizar técnicas capazes de determinar os produtos de oxidação do metanol que são gerados durante os ensaios eletroquímicos;
- Prosseguir ensaios a potenciais constantes, na presença de ácido fórmico e formaldeído, em valores de potenciais condizentes com o aparecimento de pites;
- Verificar a possibilidade de se usar seqüestrantes de CO<sub>2</sub> com a finalidade de se demonstrar, ou não, a existência de *pites arredondados*;

- Comparar os presentes resultados obtidos em solução metanólica de cloreto com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a fim de caracterizar os adsorbatos de metanol já estudados na literatura.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] POURBAIX, M., Lições de Corrosão Eletroquímica, 1ª ed. Rio de Janeiro, 1988.
- [2] YAU, T. L.; WEBESTER R.T. Corrosion. ASM Handbook. Metal Park, v.13, p.722, 1993.
- [3] MIRANDA, L. R. M.; CARVALHO, L. J.; A.C.G. PEREIRA. Niobium Based Paints and Coatings, its Oxides and Anticorrosive Use. Uneted States Patent. Pat n. 6.992.126 B2, jan. 31, 2006.
- [4] ROBIN, A. Corrosion Behavior of Niobium in Sodium Hydroxide Solutions. Journal of Applied Electrochemistry. v.34, p.623-629, 2004.
- [5] ROBIN, A. Comparative Study of Nb, Nb-10W, and Nb-16Ta-12W Corrosion Behavior in Sodium Hydroxide Solutions. Electrochimica Acta. v.49, p.1915-1923, 2004.
- [6] ROBIN, A. Corrosion Behavior of Niobium, Tantalum and their Alloys in Boinling Sulfuric Acid Solutions. Internacional. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v.15, p. 317-323, 1997.
- [7] D'ALKAINE, C.V. et al. The Anodic Behavior of Niobium-I. The state of the art. Corrosion Science, v.34, n.1, p. 109-115, 1993.
- [8] D'ALKAINE, C.V. et al. The Anodic Behavior of Niobium-II. General Experimental Electrochemical Aspectos. Corrosion Science, v.34, n.1, p. 117-127, 1993.
- [9] D'ALKAINE, C.V. et al. The Anodic Behavior of Niobium-III. Kinetics of Anodic Film Growth by Potentiodynamic and Galvanostatic Techniques - General Models, Equations and their Application. Corrosion Science, v.34, n.1, p.129-149, 1993.
- [10] PEREIRA, E.; BULHÕES, O.S. Investigação da Passivação do Nióbio em Meio Alcalino.

- [11] HORNKJOL, S. Anodic Growth of Passive Films on Niobium and Tantalum. *Electrochimica Acta*. v.36, p.1443-1446, 1991.
- [12] HURLEN, T. et al. Passive Behavior of Niobium. *Electrochimica Acta*. v.32, p.1613, 1987.
- [13] AL-KHARAFI, F.M; BADAWI, W.A. Phosphoric and Passivated Niobium and Tantalum EIS-Comparative Study. *Electrochimica Acta*. v.40, n.16, p.2623-2626.1995.
- [14] DRAPER, P.H.G. Some Impedance Measurements of Anodic Films Formed on Tantalum and Niobium in Sulphuric Acid. *Electrochimica Acta*. v.8, n.1, p.847-855, 1963.
- [15] BADAWI, W.A. et al. Electrochemical and Photoelectrochemical Behavior of Passivated Ti and Nb Electrodes in Nitric Acid Solutions. *Electrochimica Acta*. v.34, n.12, p.1711-1715, 1989.
- [16] HUANG, B.X. et al. Characterization of Oxides on Niobium by Raman and Refracted Spectroscopy. *Electrochimica Acta*. v.44, n.15, p.2571-2577, 1999.
- [17] BARUFFALDI, C. et al. Nb Electrodeposition in Aqueous Alkali Dependence on the Alkali Metal *Electrochimica Acta*. v.545, p.65-72, 2003.
- [18] BADAWI, W.A. Kinetics of the Dissolution Behavior of Anodic Oxide Films on Niobium NaOH Solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. v.17, n.3, p.559-566, 1987.
- [19] ROBIN, A. Corrosion Behavior of Niobium, Tantalum and Their Alloys in Hot Hydrochloric and Phosphoric Acid Solutions. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. v.18, p. 13-21, 2000.
- [20] HSIEH, J. H. et al. Niobium Coatings on 316L Stainless Steel for Improving Corrosion Resistance. *Surface and Coatings Technology*, v.49, p.83-86, 1991.
- [21] REARDON, J.D. et al. The Electrochemical Behavior of Niobium Low-pressure-plasma Coatings in Hydrochloric Acid. *Thin Solid Films*. v.108, p.459-469, 1983.

[22] PALIT, G.C.; ELAYAPERUMAL, K. Passivity and Pitting of Corrosion Resistant Pure Metal Ta, Nb, Ti, Zr, Cr and Al 1N Chloride Solutions. Corrosion Science, v.18, p.169-179, 1978.

[23] Metal Handbook: Properties and selection of the metals. 8<sup>th</sup> ed. Ohio, ASM, v.1, p.1202, 1961.

[24] LEITE, R.C.C. Nióbio uma Conquista Nacional. São Paulo: Livraria duas cidades. 1988.

[25] SILVA, C.S. Relatório Técnico: Balanço Mineral Brasileiro 2001, DNPM, 2001.

[26] SILVA, C.S. Nióbio. DNPM/GO. Disponível em:  
<<http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2004/Nióbio%202004.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2004 às 19hs.

[27] Niobium. Wah Chang na Allegheny Technologies. Disponível em:  
<[www.alleghenytechnologies.com/wahchang/pages/products/data/niobium/Niobium.pdf](http://www.alleghenytechnologies.com/wahchang/pages/products/data/niobium/Niobium.pdf)>. Acesso em: 22 nov. 2004 às 20hs.

[28] Niobium Science & Technology Proceedings of the Internacional Symposium Niobium: Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications. Florida: TMS, p.337-354, dez. 2001.

[29] SMALLWOOD, R.E. Use of Refractory Metal in Chemical Process Industries: Refractory Metals and their Industrial Applications. Philadelphia: ASTM, p.106-114 e p.18-27, 1984.

[30] Tantalum and Niobium in Chemical Applications. T.I.C. Bulletin. n.97, p.2-5, junho 1999.

[31] POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston: NACE, 1974.

[32] CARVALHO, L.J. Estudo do Comportamento do Nióbio em Presença de Petróleo com Elevado Teor de Acidez. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1998.

[33] TAGUSAGAWA, S.Y. et al. Desenvolvimento da Produção Industrial do Nióbio e das Ligas de Nióbio. Simpósio Anual da ACIESP Sobre Ciência e Tecnologia do Nióbio. São Paulo, p.120-130, dez. 1995.

[34] Usos e Usuários Finais de Nióbio. CBMM. Disponível em:  
<<http://www.cbmm.com.br/portug/sources/uses/use&user.htm>>. Acesso em: 24 nov. 2004 às 13 horas.

[35] Célula Combustível: Metanol. Disponível em:  
<<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/celulacombustivel1.html#celula>> Acesso em: 01 dez. 2005 às 11 horas.

[36] TANAKA, D.K; WOLYNEC, S. Corrosão de Metais pelos Álcoois: Revisão Bibliográfica. Rio de Janeiro: 8º SENACOR, ABRACO, p.1-37, 1981.

[37] GUILLEMIN, A. Recherches sur la Corrosion des Métaux par le Methanol. Ann. de Chim., 11ª série, 19: 145-201, abril-junho, 1944.

[38] MANSFELD, F. The Effect of Water on Passivity and Pitting of Titanium in Solutions of Metanol and Hydrogen Chloride. J. Electrochem. Soc., v.118, p.1412-1415, 1971.

[39] SMITH, T.; MANSFELD, F. An Ellipsometric – Electrochemical Cell: Initial Films on Titanium in Water and Methanol Solutions. J. Electrochem. Soc., v.119, p.663-668, 1972.

[40] MORI, K. et al. Stress Corrosion Cracking of Ti and Zr in HCl – Methanol Solutions. Corrosion, v.22, n.2, p.29-31, 1966.

[41] LEVY, M. and LEITZ, D.W. Stress Corrosion of Ti-8Al-1Mo-1V in Methanol + HCl Solutions. Corrosion Science. v.9, n.5, p.341-351. 1969.

[42] HARKINS, A.J. et al. Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Titanium – Aluminum Alloys in Methanol – HCl Solutions. Corrosion, v.29, n.2, p. 47-55, 1973.

[43] FARINA, C. et al. Electrochemical and Corrosion Behavior of Iron in Methanol and Dimethylformamide Solutions. Corrosion Science, v.18, n.5, p.465-479, 1978.

[44] GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

[45] GENTIL, V. Corrosão. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

[46] Standard Practice G 46-76, Annual Book of ASTM Standards, ASTM Philadelphia, v.3.02, p.197, 1988.

[47] BABOIAN, R. Corrosion tests and Standards: Application and Interpretation. Philadelphia: ASTM, 1995.

[48] ROBIN, A. et al. Corrosion Behavior of Ti-4Al-4V Alloy in Nitric, Phosphoric and Sulphuric Acid Solutions at Room Temperature. J. Appl. Electrochem., v.31, p.455-460, 2001.

[49] YU, S.Y. et al. Effects of Nb and Zr Alloying Additions on the Activation Behavior of Ti in Hydrochloric Acid. J. Electrochem. Soc. v.146, p.4429-4438, 1999.

[50] COSTA, C. N. Análise Orgânica: Métodos e Procedimentos para a Caracterização de Organoquímios. UFRJ, V.I, 2004.

[51] COSTA, C. N. Análise Orgânica: Métodos e Procedimentos para a Caracterização de Organoquímios. UFRJ, V.II, 2004.

[52] ASSELIN, E. Et al. Corrosion of Niobium in Sulphuric and Hydrochloric Acid Solutions at 75 and 95 °C. Corrosion Science. v.49, p.694-710, 2007.

[53] ALQUIER, C. et al. J. Non-Cryst. Solids. v. 79, p.383, 1997.

[54] BABKO, A. K. et al. J. Russ. Inorg. Chem. v. 11, p.671, 1966.

[55] NABIVANETS, B.I. Russ. Inorg. Chem. v. 11, p.1470, 1966.

[56] KIM, M.J.; MATIJEVIC, E.J. Mater. Res. v.6, p.840, 1991.

[57] KIM, M.J.; MATIJEVIC, E.J. Mater. Res. v.7, p.912, 1992.

[58] KAMADA, K. et al. Anodic Dissolution of Tantalum and Niobium in Acetone Solvent with Halogen Additives for Electrochemical Synthesis of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin Films. *Electrochimica Acta*. v.49, p.321-327, 2004.

[59] RAMGOPAL, T. Localized Corrosion of Tantalum in Chloride Containing Methanol Solutions – Effect of Water Concentration. *Corrosion*, v. 61, n.8, p.757-765. 2005.

[60] KELLY, R.G.; MORAN, P.J. The Passivity of Metals in Organic Solutions. *Corrosion Science*. v. 30, n. 4/5, p. 495-509, 1990.

[61] IWASITA, T. Electrocatalysis of Methanol Oxidation. *Electrochimica Acta*. v. 47, p.3663-3674, 2002.

[62] BATISTA, A. E. et al. New Insight into the Pathways of Methanol Oxidation. *Electrochemistry Communications*. v. 5, p.843-846, 2003.

[63] IWASITA, T. Fuel Cell: Spectroscopic Studies in the Electrocatalysis of Alcohol Oxidation. *Journal of the Brazilian chemical Society*. v.13, n.4, 2002.

[64] XIA, H. X. et al. Structural Effects and Reactivity in Methanol Oxidation on Polycrystalline and Single Crystal Platinum. *Electrochimica Acta*. v.41, n.5, p.711-718, 1996.

[65] OLIVEIRA, A. N. et al. Oxidação Eletroquímica do Metanol sobre Partículas de PtRu e PtMo Suportadas em Carbono de Alta Área Superficial. *Eclética Química*. v.28, n.2, p. 55-62, 2003.

[66] JOHNSON, J. et al. The anodic dissolution of Be in non aqueous solutions. *Corrosion Science*. v.17, p.813-831, 1977.