

REVESTIMENTO ANTICORROSIVO À BASE DE Nb_2O_5 COMO ALTERNATIVA PARA COMBATER OS PROBLEMAS DE CORROSÃO NA INDÚSTRIA DE ZINCO METÁLICO

Cláudio B. de Oliveira e Luiz M. de Miranda*

Mestrado Profissional em Gestão de Sistemas de Engenharia da Universidade Católica de Petrópolis, Petrópolis, 25685-070, RJ, Brazil

Palavras-chave: Corrosão, Inibidores de Corrosão, Proteção Anticorrosiva, Indústria de Metais, Nb_2O_5 .

Resumo. Este trabalho tem o objetivo de mostrar resultados experimentais, a partir de uma pesquisa realizada em um fabricante de zinco metálico e analisar o comportamento do Nb_2O_5 nos meios corrosivos encontrados na planta. A avaliação foi executada através de inspeção visual das superfícies e medições dos potenciais de corrosão em corpos de provas, revestidos com Nb_2O_5 e com revestimento convencional.

E-mail addresses: claudiobonfa@yahoo.com.br, luizdemiranda80@gmail.com*

NIOBIUM PENTOXIDE ANTICORROSIVE COATING: A NEW PROPOSITION TO FIGHT AGAINST CORROSION AT ZINC INDUSTRIAL PLANTS

Keywords: Corrosion, Corrosion Inhibitors, Anti-Corrosion Protection, Metal Industry, Nb₂O₅.

Abstract. In situ results performed on a Zinc-Refining Plant was carried-out by means of Corrosion Electrochemical Potentials, as well as, by visual aspects on true previous corroded structures 5 years-aged. The paint system was an epoxydic resin pigmented with Nb₂O₅ and applied on rusted surface steel. The actual results over 2 years of exposition enables an excellent performance of the paint. Costs of the new paint are compared with the traditional systems.

1 INTRODUÇÃO

O homem desde tempos remotos vem sofrendo com as alterações dos materiais, geralmente metálicos, determinadas pelos processos corrosivos. Segundo Gentil [5], esta deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como, variações químicas, desgaste ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Os prejuízos decorrentes da corrosão atingem elevadas somas no mundo todo e inclui perdas de materiais, manutenção, prevenção e as paradas não programadas do sistema produtivo. Porém, as perdas mais graves se devem a acidentes envolvendo vidas humanas e a poluição ambiental.

A corrosão pode ser conceituada como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos [5].

Existem muitos fatores ambientais que favorecem a corrosão, tais como: temperatura, radiação solar, vento e o grau de contaminação do ambiente, quer por sulfatos, cloretos ou outros agentes que atacam o material eletroquimicamente, deteriorando-o. No caso particular da indústria de metais, grande parte da planta está exposta continuamente à agressividade do meio, estando principalmente sujeita à ação capciosa de compostos como ácido sulfúrico, sulfetos, cloretos e atmosferas poluídas em geral. Como veremos, a grande maioria de produtos testados em plantas de alta corrosividade, não tem atendido, a médio e curto prazo, seus objetivos de proteção anticorrosiva.

A pesquisa de tecnologias de alto desempenho no combate à corrosão dos metais, tem sido, nos últimos anos, objeto de novos produtos, novos processos e novas patentes, em escala mundial. Em particular no Brasil, surgiu recentemente o emprego do nióbio como elemento altamente protetor do aço, na maioria dos ambientes de alta corrosividade [1, 3].

O presente trabalho é fruto de testes de campo, onde se recuperou um suporte de aço em carbono, em avançado estado de corrosão, sem a necessidade de tratamento de superfície convencional, como jateamento, utilizando-se de tecnologia desenvolvida pela UFRJ e pela Empresa ECOPROTEC [8], baseada nas propriedades de passivação do pentóxido de nióbio. Foi utilizado a técnica de niobização, que consiste no sistema de pintura em que o pigmento da tinta é à base de Nb_2O_5 .

Como é conhecido, o nióbio resiste a ação da maioria dos ácidos e bases, a partir da formação de óxidos passivantes, em especial o pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 .

2 NIÓBIO

Descoberto na Inglaterra em 1801, por Charles Hatchett, que na época o denominou de colúmbio. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de nióbio em homenagem a Níobe, filha do mitológico rei Tântalo [3].

Segundo Carvalho [3], o nióbio e suas ligas têm excelente resistência à corrosão em uma ampla variedade de meios corrosivos, como ácidos minerais, ácidos orgânicos e meios salinos. As propriedades físico-químicas do Nióbio são apresentadas na Tabela 1. Uma das aplicações mais importante do nióbio é como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, especialmente nos aços de alta resistência e baixa liga, além de superligas que operam a altas temperaturas em turbinas das aeronaves a jato.

O Nióbio, enfim, é um dos chamados “metais novos”, no sentido de que teve a sua utilização realçada pelas tecnologias de ponta surgidas nos últimos anos [10].

Tabela 1: Propriedades físico-químico do Nióbio [2]

Propriedade	Valor
Massa atômica	92,90638u
Densidade	8.570kg/m ³
Ponto de fusão	2.750 K
Ponto de ebulição	5.017 K
Entalpia de fusão	30 kJ/mol
Entalpia de vaporização	689 kJ/mol
Pressão do vapor	1 Pa a 2.942 K
Calor específico	265 J/(kg·K)
Condutividade térmica	53,7 W/mK)

De acordo com Quelhas [10], a despeito do baixo índice de concentração na camada externa do planeta, quase todo o nióbio existente acha-se no Brasil. Das reservas mundiais, medidas e indicadas, que totalizam 5,7 bilhões de toneladas de óxido de nióbio contido, 5,2 bilhões concentram-se no território brasileiro.

Segundo os últimos dados do Sumário Mineral, edição 2002, publicação oficial do Departamento Nacional de Produção Mineral [2], o Brasil detém hoje, 91,1 % das reservas mundiais de nióbio. Seguem-se, na lista de países com reservas expressivas, o Canadá, com 7 % do total, a Nigéria, com 1,6 %, e a Austrália, com 0,3 %.

As reservas oficiais brasileiras, segundo a mesma publicação, distribuem-se entre Minas Gerais (Araxá), com 96,3 %, Goiás (Catalão e Ouvidor), com 1,0 %, e Amazonas (Presidente Figueiredo), com 2,7 %. As minas de Araxá, Catalão e Ouvidor (minas são jazidas em fase de lavra) são exploradas a céu aberto, por serem depósitos de caráter secundário ou residual, resultantes da concentração do minério principal em decorrência da lixiviação das rochas matrizes, pelos agentes intempéricos.

Assim, a columbita da mina de Pitinga também pode ser explorada a céu aberto. O mesmo não acontece com a mina de Saint Honoré, no Canadá, que por ser um depósito primário, exige para a lavra, o concurso de elevadores, que chegam à profundidade de 400 metros. A mina de Saint Honoré pertence à empresa Cambior, de capital totalmente canadense.

As minas de Araxá têm a titularidade dividida entre a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – (CBMM) e a Companhia de Mineração de Minas Gerais – (COMIG), esta última estatal. As duas empresas, todavia, criaram uma terceira empresa, a Companhia Mineradora de Pirocloro da Araxá – (COMIPA), para lavrar, com exclusividade, os minérios de nióbio existentes no município de Araxá, que são destinados ao estabelecimento metalúrgico da primeira empresa.

2.1 Eletroquímica do Nióbio

O Nióbio está no grupo dos metais da família VB da Tabela Periódica, os quais formam espontaneamente um filme de óxido compacto, não poroso e estável, com baixa dissolução, o que confere ao metal base alta resistência a corrosão em uma ampla variedade de meios [11].

De acordo com a nobreza eletroquímica, observamos que o nióbio metálico não é um metal nobre, ocupando a 33^a posição de nobreza dos metais. Contudo, quanto à nobreza prática,

observa-se que o Nióbio passivo passa à ocupar a 2ª posição em nobreza eletroquímica.

A corrosão é a dissolução de um sólido em corpo iônico. Porém, o Nióbio, em casos de indústrias de produção de zinco metálico e seus derivados, dificilmente formam íons, como podemos verificar na Figura 1a, em contra partida o Ferro tem uma imensa tendência a formar íons, como podemos verificar na Figura 1b.

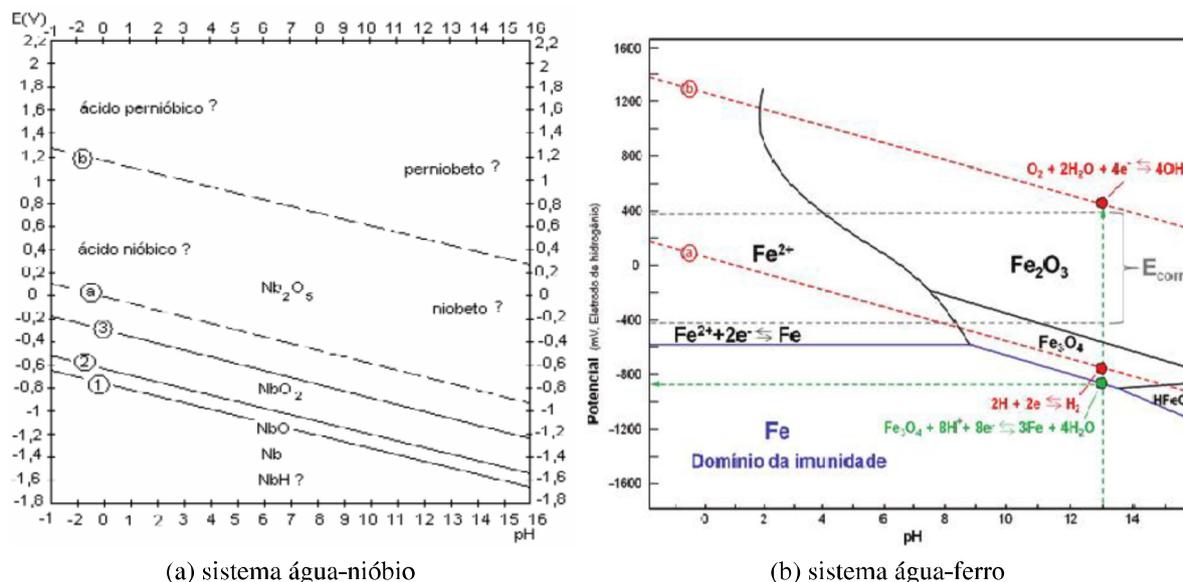
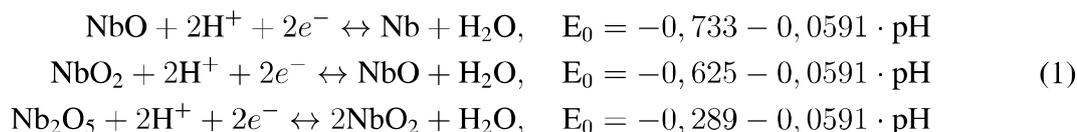


Figura 1: Diagrama de equilíbrio potencial-pH a 25 °C [9]

O filme de óxido formado pode ser o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) ou ainda, pentóxido de nióbio Nb₂O₅[4] como pode ser observado na Figura 1. O tipo de óxido formado vai depender das condições reacionais em que o metal está exposto.

A espessura do filme é da ordem de nanômetros e eles são formados de acordo com as reações [6]:



A região de estabilidade do monóxido de nióbio (NbO) no diagrama de equilíbrio para o sistema água-nióbio, a 25°C, mostra a instabilidade termodinâmica deste óxido em presença de água ou em soluções ácidas, básicas e neutras. Em soluções com qualquer pH, NbO tende a decompor a água com evolução de hidrogênio, ocorrendo a oxidação do óxido, formando, assim, dióxido de nióbio (NbO₂) [7].

Para Grill [7], esta substância formada apresenta estabilidade abaixo da linha (a), conforme se observa na Figura 1, porém em presença de solução aquosa em qualquer pH, a 25°C, se observa certa instabilidade do mesmo, ocorrendo novamente a decomposição de água, sofrendo oxidação formando pentóxido de nióbio (Nb₂O₅).

O diagrama de equilíbrio do sistema H₂O- NbO, a 25 °C, demonstra que o pentóxido de nióbio é uma substância termodinamicamente estável, em presença de água, soluções de ácidos não complexos, alcalinas e neutras, todavia, o mesmo pode ser atacado por ácido hidrófluorídrico concentrado [9].

O aumento da importância tecnológica dos metais válvula faz com que o entendimento de características eletroquímicas do sistema metal/óxido/eletrolito, tais como, o crescimento do filme, composição, propriedades dielétricas e estabilidade; se torne cada vez mais de grande importância para trabalhos futuros.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste estudo serão abordadas as metodologias adotadas para aplicação do revestimento pigmentado à base de Nb_2O_5 , na referida planta, a fim de verificar o desempenho deste como produto anticorrosivo.

O revestimento pigmentado à base de Nb_2O_5 , teve sua aplicação realizada através de um modelo convencional de pintura. Essa técnica foi aplicada na unidade de Hidrometalurgia, local altamente corrosivo.

Foi realizada medições do potencial eletroquímico, através de um eletrodo de referência a base de cobre-sulfato de cobre ($Cu/CuSO_4$) e um aparelho multímetro ajustado para leituras de milivolts (mV).

O comportamento das superfícies revestidas com Nb_2O_5 foi analisado com registros fotográficos, inspeção visual e medições eletroquímicas. As etapas que nortearam o presente trabalho foram:

- levantamento dos locais de ocorrência de corrosões severas e de possível acesso e estudo;
- escolha, na planta, de locais mais severamente atingidos pela corrosão;
- medição de potenciais eletroquímicos e de pH e posterior escolha do local de teste;
- preparação e aplicação do revestimento pigmentado à base de Nb_2O_5 ; e
- inspeções visuais e avaliação do ensaio.

3.1 ÁREA ESTUDADA

A escolha da área de teste se deu através da identificação visual do local mais agredido pela corrosão, a Hidrometalurgia. Nesta área há elevada emissão de gases sulfurosos e de poeira de minério em suspensão, além de névoa ácida.

3.2 PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO

Segundo as normas brasileira e internacionais para aplicação de revestimento consiste em um tratamento da superfície a ser pintada, tratamento este que é especificado pelo fabricante da tinta e pelas características do equipamento. Normalmente, o jateamento ao branco, grau Sa $2\frac{1}{2}$ é o padrão considerado ideal, isto é, uma superfície limpa, desengordurada, sem óxidos remanescentes, sem vestígios de pintura anteriores e sem ferrugens. Todavia, tal procedimento nem sempre é viável na prática industrial. Normas específicas permitem tratamento mais brandos, permitindo um certo grau de enferrujamento, ou de oxidação, e que operam, não com jateamento, mas com agulheiros, lixa mecânicas etc.(tratamento ST.3). De toda forma, a etapa do tratamento superficial é cara, demorada, e nem sempre cumpre seus objetivos, por causa de corrosões que se iniciam logo após a operação de limpeza superficial.

O método de aplicação da tinta NIOBEX é o método convencional de aplicação: rolo, pincel, trincha, airless. Dessa forma, foi desenvolvida uma técnica na qual após a primeira demão de tinta envolve-se a superfície com uma manta especial em que as dimensões de sua malha é da ordem do pigmento da tinta. Tal manta reforça a fixação da tinta ao substrato, mesmo que este apresente uma superfície enferrujada.

A tinta NIOBEX foi aplicada em superfícies enferrujadas e superfícies já pintadas, mas que não houve remoção dessa camada tinta deteriorada.

As Figuras de 2 a 4 apresentam uma sequência de fotos que ilustram as etapas de aplicação do revestimento citado, desde a preparação da superfície (Figura 2), aplicação da primeira demão (Figura 3) até a aplicação da manta e segunda demão (Figura 4). A raspagem foi feita com uma espátula de maneira a remover a ferrugem mais superficial. Importante notar que o substrato apresenta uma superfície enferrujada e com pintura deteriorada, ou seja, não houve remoção da antiga pintura.



Figura 2: Processo de preparação da superfície

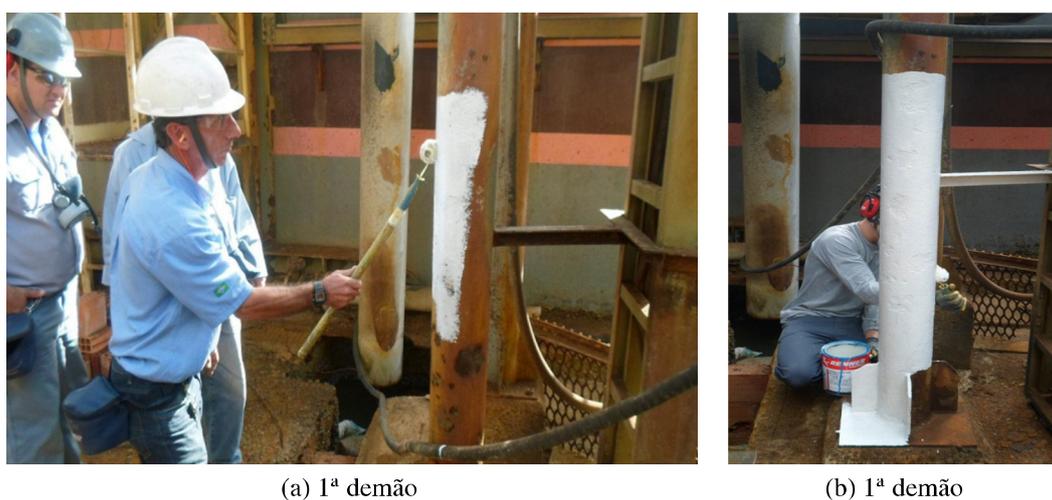


Figura 3: Pintura da superfície com tinta à base de Nb_2O_5 (1ª demão)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos descrevem os meios em que a hidrometalurgia gera eletrólitos e apresenta o desempenho da tinta com Nb_2O_5 aplicada. Nas tabelas subsequentes, mantivemos a



Figura 4: Pintura da superfície com tinta à base de Nb_2O_5 (aplicação da manta e 2ª demão)

denominação dos efluentes como são denominados na planta. Em geral, tais efluentes provém dos diversos processos de lixiviação e outras operações hidrometalúrgicas, com composições químicas altamente complexas e corrosivas. Nestas condições, foram obtidas os valores de E(V) e pH para cada um deles e plotados em dois diagramas E x pH: o do Nb – H_2O e o Fe – H_2O .

4.1 Coleta de Amostras

Na área de teste foi medido o potencial eletroquímico, através de um eletrodo de referência a base de cobre-sulfato de cobre ($Cu/CuSO_4$) e um aparelho multímetro ajustado para leituras de milivolts (mV), como pode ser visualizado na Figura 5.

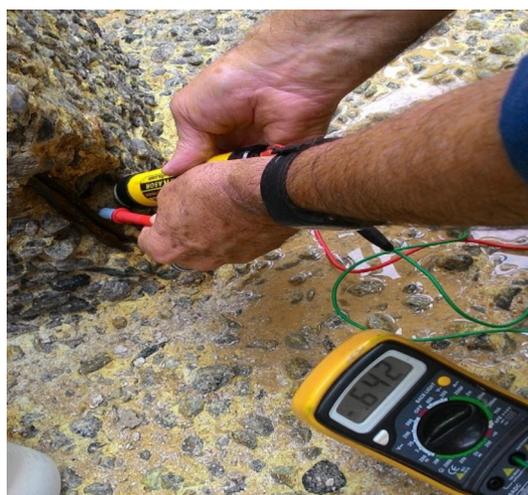


Figura 5: Medição de potencial eletroquímico

Devido ao fato de o diagrama de Pourbaix apresentar resultados obtidos a partir de eletrodo de hidrogênio, necessitou-se fazer a conversão dos dados coletados, pois o eletrodo utilizado era de referência a base de cobre-sulfato de cobre ($Cu/CuSO_4$).

A Tabela 2, apresenta os valores obtidos de pH e potenciais eletroquímicos na área da Hi-

drometalurgia, para eletrólitos típicos que ocorrem na produção de zinco (Laboratório da planta de Zinco Metálico – 16/06/15).

Tabela 2: Medidas de Potenciais eletroquímicos e pH na Hidrometalurgia

Local	pH	Pot. Eletrodo Ev(V)	Amostra – Eletrólito
Overflow E01 - Lixiviação	0,460	-0,160	Aço – úmido
Overflow E02 - Lixiviação	0,670	+0,340	Aço – úmido
Overflow E05 - Lixiviação	3,429	-0,305	Aço – ar
Overflow E06 - Lixiviação	5,464	-0,550	Concreto – ar/úmido
Bacia do E06 - Lixiviação	4,951	-0,540	Concreto – ar/úmido
Overflow E10 - Lixiviação	0,923	-0,206	Aço – imerso
Overflow Neutralização	4,850	-0,260	Concreto – imerso
Tanque 02 – contenção	2,120	-0,340	Concreto – imerso
Tanque 02 – desagregado	5,084	-0,265	Ferrugem – ar
Pilar ao lado E01 rua 11	4,970	-0,315	Concreto – ar/úmido

As coordenadas de pH e potencial eletroquímico, obtidos na coleta de dados, presentes na Tabela 2 foram lançadas no diagrama de Pourbaix de Nióbio e de Ferro. Os resultados, como mostram as Figuras 6a e 6b, demonstram que a situação da planta está no domínio de passivação do Nióbio, enquanto que no do Ferro está no domínio da corrosão. Esses resultados apontam para a capacidade de proteção anticorrosiva do revestimento pigmentado à base de Nb_2O_5 .

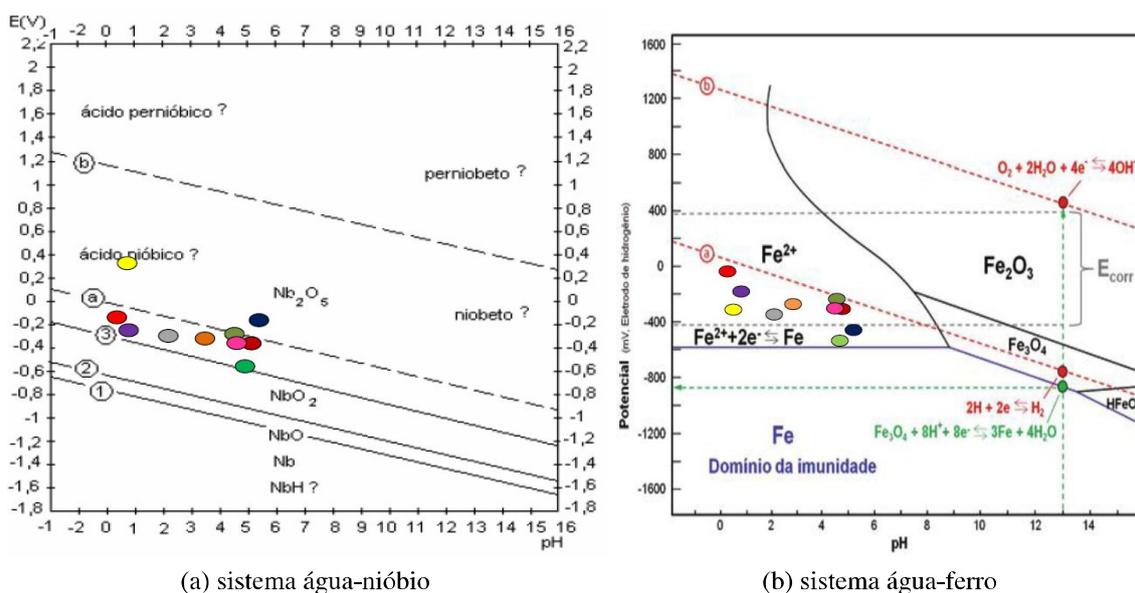


Figura 6: Diagrama de equilíbrio potencial-pH, a 25°C com as coordenadas referentes a situação da planta de zinco metálico

A figura 7a ilustra o excelente estado de conservação do pilar pintando após 30 dias de exposição. A figura 7b evidencia a corrosão da parte superior do pilar, que não foi pintada com o sistema NIOBEX. Observar o escorrimento de ferrugem da parte não pintada.

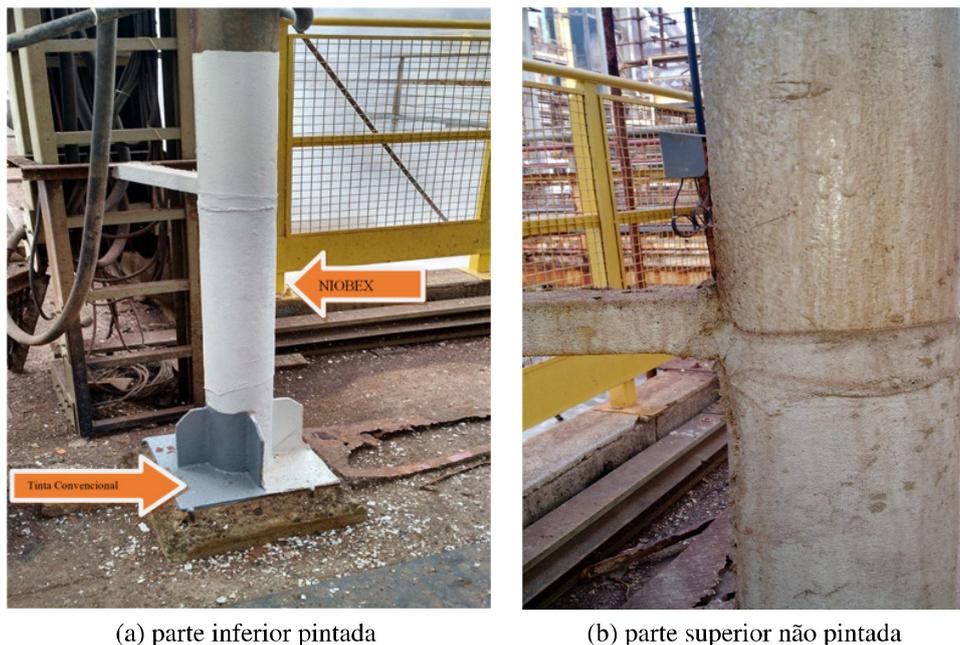


Figura 7: Estado de conservação do pilar após 30 dias

A figura 8 ilustra o excelente estado de conservação do pilar na região pintada com a tinta à base de Nb_2O_5 , após 120 dias de exposição, e a corrosão na região pintada com tinta convencional.

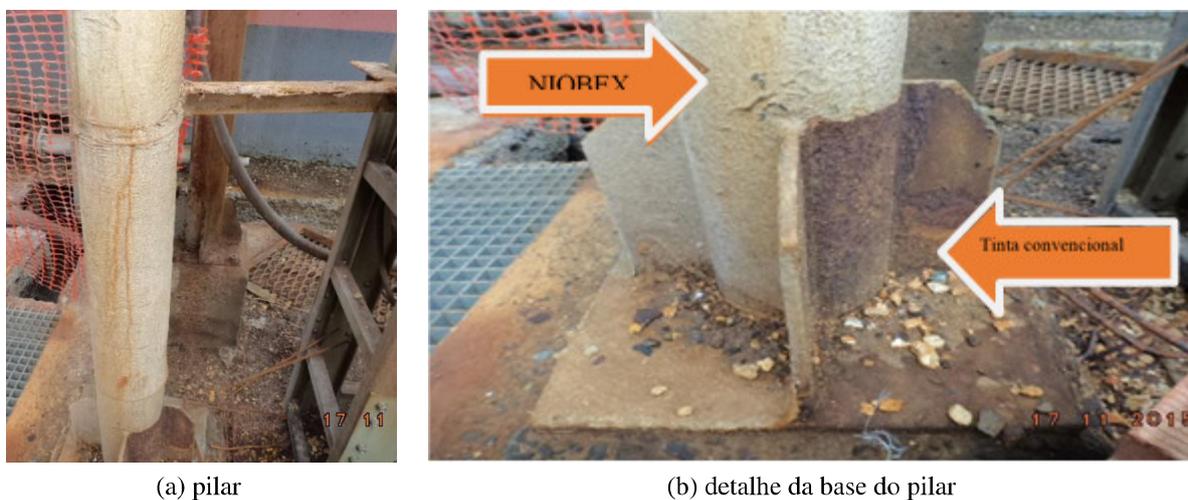


Figura 8: Estado de conservação do pilar após 120 dias

Através da inspeção periódica pode-se observar o comportamento do revestimento que se manteve íntegro durante o tempo de estudo em 120 dias, enquanto a tinta convencional, utilizada na citada Indústria, já apresentava sinais de corrosão com 30 dias de aplicação.

Apesar de a tinta convencional apresentar um valor comercial menor, o revestimento pigmentado à base de Nb_2O_5 tem um custo total inferior já que dispensa o desumidificador e jateamento adicional, assegurando vantagem econômica, conforme estimativas de custos apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Comparativo de estimativas de custos em R\$/m²

Tipo	Tinta Convencional	NIOBEX
Custo da Tinta	37,08	130,00
Preparação da Superfície e Aplicação	184,10	184,10
Desumidificador	13,15	0,00
Jateamento adicional (superfície contaminada)	137,83	0,00
Manta	0,00	11,50
Total	372,16	325,60

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, assim como dos dados referidos na bibliografia, chegou-se às seguintes conclusões:

- a tinta pigmentada com Nb₂O₅ à base de resina epoxídica, pode ser aplicada pelos métodos convencionais de pintura (trincha, rolo, pincel, pistola, air-less etc.) como qualquer outra tinta convencional;
- pelas características altamente passivantes do óxido de nióbio, Nb₂O₅, evidenciou-se a possibilidade de aplicação deste produto sobre substratos corroídos ou sobre superfícies pintadas anteriormente em alto estado de degradação;
- o tratamento de superfície pode seguir as normas convencionais, como jateamento e demais tratamentos convencionais, sendo que no caso de superfícies previamente enferrujadas, exige-se a remoção das ferrugens soltas e aplicação da tinta sobre a ferrugem aderida;
- evidenciou-se, no presente trabalho, que os eletrólitos contidos nos locais de testes promovem a corrosão do ferro, mas que esta corrosão cessa quando protegidas tais superfícies, com a tinta à base de pentóxido de nióbio; e
- comparações de custo/benefício, indicaram resultados altamente favoráveis ao sistema de pintura proposto no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] H. S. M. Bodstein. *Estudo de Corrosão de um Aço Carbono em Atmosfera Poluída*. COOPE-UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2003.
- [2] Brasil. *Sumário Mineral*. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2002.
- [3] L. J. Carvalho. *Estudo do Comportamento de revestimentos a base de Nióbio em presença de petróleo com elevado índice de acidez*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2008.
- [4] C. D'Alkaine, L. de Souza e F. Nart. The anodic behaviour of niobium—I. The state of the art. *Corrosion Science*, 34(1):109–115, 1993.
- [5] V. Gentil. *Corrosão*. LTC Livros Técnicos e Científicos, 3ª edição, 2012.
- [6] R. Graham, R. A.; Sutherlin. *Niobium and niobium alloys in corrosive applications*. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 2006.
- [7] R. Grill. Niobium for coins. *TIC Tantalum - Niobium International Study Center*, 129:6–8, 2007.
- [8] L. M. Miranda. *Composições e revestimentos à base de nióbio, seus óxidos e ligas aplicados por aspersão térmica e seu uso como anticorrosivo*. PCT/BR/02/00152 11/2002; WO, 2004/022806-A1 03/2004; EP 02776627-8US, 2006.

- [9] M. Pourbaix. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. NACE, 2ª edição edição, 1974.
- [10] K. A. S. Quelhas. Estudo da corrosão do nióbio em meio metanólico. 2007.
- [11] A. Robin e J. L. Rosa. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 18(1):13–21, 2000.