

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
REVESTIMENTO A BASE DE NIÓBIO APLICADO EM
AÇO CARBONO (SAE 1020)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PALOMA DETLINGER

GUARAPUAVA, PR

2017

PALOMA DETLINGER

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO A BASE DE NIÓBIO
APLICADO EM AÇO CARBONO (SAE 1020)**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

Orientador

GUARAPUAVA, PR

2017

PALOMA DETLINGER

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO A BASE DE NIÓBIO
APLICADO EM AÇO CARBONO (SAE 1020)**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 6 de fevereiro de 2017 .

Prof(a). Dr(a). Sandra Regina Antunes – UEPG

Prof(a). Dr(a). Eryza Guimarães de Castro – UNICENTRO

Prof(a). Dr(a). Everson do Prado Banczek
Orientador(a)

GUARAPUAVA, PR

2017

Dedico este trabalho à minha família,
sem vocês seria impossível mais esta conquista

AGRADECIMENTOS

- À Deus, pela vida;

- Ao meu orientador professor Dr. Everson do Prado Banczek, pela confiança depositada em mim, pela amizade e pela dedicação para a realização deste trabalho;

- Aos professores Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues e Dra. Eryza Castro, pela amizade e ensinamentos oferecidos durante toda minha vida acadêmica, e pelas valiosas contribuições oferecidas no exame de qualificação;

- À CAPES, pela bolsa concedida;

- À Universidade Estadual do Centro Oeste- UNICENTRO, pela oportunidade de realização deste trabalho;

- Ao integrantes do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica-GPEL, pela amizade e companheirismo;

- Ao meu amigo Brian Utri, pelas valiosas contribuições no desenvolvimento do projeto;

- Aos meus pais, pela paciência, colaboração, incentivo e confiança durante toda minha vida acadêmica;

- A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos;

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
1.INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3.REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
3.1 Aço Carbono	18
3.2 Corrosão.....	19
3.3 Tratamentos tradicionais de proteção contra corrosão do aço carbono	20
3.3.1 Galvanização por imersão à quente.....	20
3.3.2 Fosfatização.....	22
3.4 Nióbio	23
3.4.1 Características e abundância	23
3.4.2 Aplicações	24
3.4.3 Aplicações do nióbio para proteção da corrosão.....	24
3.5 Métodos de obtenção de compostos de nióbio	25
3.5.1 Método hidrotérmico.....	25
3.5.2 Método de co-precipitação	26
3.5.3 Método sol – gel.....	27
3.5.4 Método <i>Pechini</i>	28
3.6 Oxalato de Nióbio e Amônio	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Obtenção dos revestimentos de nióbio	33

4.2	Material metálico	33
4.3	Preparação da resina pelo método <i>Pechini</i>	34
4.4	Investigação da melhor proporção de reagentes	34
4.5	Revestimento das placas	35
4.6	Caracterização morfológica e estrutural	36
4.6.1	Fluorescência de Raios X	36
4.6.2	Difração de Raios X (DRX)	36
4.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.7	Ensaio de Corrosão	37
4.7.1	Célula eletroquímica	37
4.7.2	Medidas de potencial de circuito aberto	38
4.7.3	Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	38
4.7.4	Polarização potenciodinâmica anódica e catódica	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Caracterização do substrato metálico	40
5.2	Caracterização do complexo amoniacal	41
5.3	Ensaio de corrosão - Etapa 1	42
5.3.1	Potencial de circuito aberto	42
5.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	43
5.3.3	Polarização potenciodinâmica anódica e catódica	45
5.4	Caracterização Morfológica Etapa 1	47
5.4.1	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	47
5.5	Ensaio de corrosão Etapa 2	52
5.5.1	Potencial de circuito aberto	52
5.5.2	Espectroscopia de Impedância eletroquímica	53
5.6	Caracterização Morfológica Etapa 2	57
5.6.1	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	57
5.7	Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de corrosão da etapa 1 e 2	61
5.7.1	Potencial de circuito aberto	62

5.7.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	62
5.7.3 Polarização anódica e catódica.....	64
5.8 Comparação das microscopias eletrônicas de varredura.....	66
5.8 Caracterização do revestimento DRX.....	68
5.9 Espessura do filme formado.....	71
6. CONCLUSÕES	73
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	74
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processos unitários existentes em uma linha de galvanização a quente.....	21
Figura 2: Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação do gel polimérico.[53]	27
Figura 3: Reação de complexação entre o ácido cítrico e o metal.	29
Figura 4: Reação de poliesterificação entre o citrato metálico e etileno glicol.....	29
Figura 5: Estrutura molecular básica do ânion oxalato de nióbio e amônio.	32
Figura 6: Fluxograma da obtenção e caracterização das placas de aço carbono (SAE 1020).33	
Figura 7: Modelo esquemático da preparação da resina pelo método Pechini	34
Figura 8: Modelo esquemático da deposição do revestimento. [55].....	35
Figura 9: Representação esquemática de amostras preparadas para a determinação da espessura do revestimento.	37
Figura 10: Modelo esquemático da célula eletrolítica utilizada nos testes eletroquímicos. ..	38
Figura 11: Imagem gerada por MEV da superfície da liga de aço carbono (1020), com ampliação de 500 x.	40
Figura 12: Mapeamento eletrônico obtido por EDS a partir da Figura 8, da superfície da placa de aço carbono (SAE 1020).	40
Figura 13: Difratoograma de raios X do complexo amoniacal de nióbio fornecido pela CBMM, empregando-se a ficha (PDF 00-059-0627).....	41
Figura 14: Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono (SAE 1020) sem e com o revestimento utilizando as resinas da etapa 1.	42
Figura 15: Diagramas de Nyquist, obtidos em NaCl 0,5 molL ⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 1.	43
Figura 16: Diagramas de módulo de impedância, obtidos em NaCl 0,5 molL ⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 1.....	44
Figura 17: Curvas de polarização potenciodinamica anódica, obtidas em NaCl 0,5 molL ⁻¹ das amostras de aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 1. ...	45
Figura 18: Curvas de polarização potenciodinamica catódica, obtidas em NaCl 0,5 molL ⁻¹ das amostras de aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 1.	45
Figura 19: Micrografia obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020) revestido com a resina 1, ampliação de 500x.....	47
Figura 20: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 18, região azul indicando presença Oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região vermelha indicando	

presença de Nb.....	47
Figura 21: Micrografia obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020) revestido com a resina 2, ampliação de 500x.....	48
Figura 22: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 20 região azul indicando presença de oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região verde indicando presença de Nb.....	48
Figura 23: Micrografia obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020) revestido com a resina 3, com ampliação de 500x.....	49
Figura 24: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 22 região azul indicando presença oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região vermelha indicando presença de Nb.....	49
Figura 25: Gráfico da variação da porcentagem de nióbio em função da proporção de etileno glicol.....	51
Figura 26: Curvas de variação do potencial de circuito aberto para o aço carbono (SAE 1020) sem e com o revestimento utilizando as resinas da etapa 2.....	52
Figura 27: Diagramas de Nyquist, obtidos em NaCl 0,5 molL ⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 2.....	53
Figura 28: Diagramas de módulo de impedância, obtidos em NaCl 0,5 molL ⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 2.....	54
Figura 29: Curvas de polarização potenciodinamica anódica, obtidas em NaCl 0,5 molL ⁻¹ para as amostras de aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 2.....	55
Figura 30: Curvas de polarização potenciodinamica catódica, obtidas em NaCl 0,5 molL ⁻¹ para as amostras de aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 2.....	55
Figura 31: Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020), revestido com a resina 4, com ampliação de 500x.....	57
Figura 32: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 30, região azul indicando presença oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região verde indicando presença de Nb.....	57
Figura 33: Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020), revestido com a resina 5, com ampliação de 500x.....	58
Figura 34: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 32, região azul indicando presença oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região vermelha indicando presença de Nb.....	58
Figura 35: Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020),	

revestido com a resina 6, com ampliação de 500x.	59
Figura 36: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 34, região azul indicando presença oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região verde indicando presença de Nb.	59
Figura 37: Gráfico da variação da porcentagem de nióbio em função da variação da proporção de ácido cítrico.	61
Figura 38: Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono (SAE 1020) sem e com o revestimento utilizando as resinas 1 e 5..	62
Figura 39: Diagramas de Nyquist, obtidos em NaCl 0,5 molL ⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas 1 e 5.....	63
Figura 40: Diagramas de módulo de impedância, obtidos em NaCl 0,5 molL ⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas 1 e 5.	63
Figura 41: Curvas de polarização potenciodinamica anódica, obtidas em NaCl 0,5molL ⁻¹ das amostras de aço carbono (1020) não revestido e revestido com as resinas 1 e 5.	64
Figura 42: Curvas de polarização potenciodinamica catódica, obtidas em NaCl 0,5molL ⁻¹ das amostras de aço carbono (1020) não revestido e revestido com as resinas 1 e 5.	65
Figura 43: Micrografia e EDS, obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020), revestido com a resina 1, com ampliação de 5000x.	66
Figura 44: Micrografia e EDS, obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020), revestido com a resina 5, com ampliação de 5000x.	67
Figura 45: Difratoograma de raios X obtidos para o Nb ₂ O ₅ utilizando a ficha PDF 00-030-0871.	68
Figura 46: Difratoograma de raios X para o pó da resina 1.	69
Figura 47: Difratoograma de raios X para o aço carbono (SAE 1020) com o revestimento de nióbio da resina 1, utilizando as fichas PDF 01-074-5837,PDF 01-74-2387, PDF 00-047-1697 e PDF 01-084-1552.	69
Figura 48: Difratoograma de raios X para o pó da resina 5.	70
Figura 49: Difratoograma de raios X o aço carbono (SAE 1020) com o revestimento de nióbio da resina 5, utilizando as fichas PDF 01-074-5837,PDF 01-74-2387, PDF 00-047-1697 e PDF 01-084-1552.	70
Figura 50: Micrografia da seção transversal do aço carbono (SAE 1020) revestido.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química dos aços em (%).....	18
Tabela 2: Reserva e produção mundial de Nióbio.	23
Tabela 3: Proporções molares EG/AC utilizadas na etapa 1.....	35
Tabela 4: Proporções molares EG/AC utilizadas na etapa 2.....	35
Tabela 5: Composição percentual da liga de aço carbono (1020), obtida via fluorescência de raios X.	41
Tabela 6: Análise química elementar das placas de aço carbono (SAE 1020) com e sem revestimento.	50
Tabela 7: Análise química elementar das placas de aço carbono (SAE 1020) com e sem revestimento utilizando as soluções da etapa 2.	60

RESUMO

Paloma Detlinger. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO A BASE DE NIÓBIO APLICADO EM AÇO CARBONO (SAE 1020)

É notória a busca constante por materiais cada vez mais resistentes e duradouros frente à corrosão. Os problemas mecânicos e consequentes perdas econômicas causadas com os processos corrosivos em diversos setores industriais trazem a tona a necessidade de investimentos em métodos de tratamento de superfície de metais. O aço carbono é um metal amplamente empregado em indústrias, porém, possui uma baixa resistência a corrosão e passa por processos de tratamentos de superfície antes de ser utilizado. Um dos processos mais utilizados para o aumento da resistência à corrosão do aço carbono é a fosfatização, entretanto o lodo resultante desta técnica é agressivo ao meio ambiente por ser extremamente tóxico. Pesquisas são desenvolvidas para se encontrar processos e materiais que protejam os metais frente à corrosão, e que sejam ambientalmente corretos. O nióbio é um metal abundante no território brasileiro, e vem ganhando destaque em pesquisas como protetor contra corrosão, uma vez que é extremamente resistente. O presente trabalho teve como objetivo produzir um revestimento a base de nióbio para ser utilizado na proteção contra corrosão do aço carbono (SAE 1020), variando-se a proporção molar dos reagentes, ácido cítrico e etileno glicol. Os revestimentos foram produzidos pelo método *Pechini* utilizando oxalato de nióbio e amônio como precursor de nióbio, e foram aplicados sobre o substrato manualmente com tempo de imersão de 15 minutos e tempo de escorrimento de 5 minutos. Posteriormente, foram tratados termicamente em forno mufla, a 450°C durante 1 hora. As placas revestidas foram caracterizadas empregando técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas. Os resultados das análises por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostraram que o revestimento formado é homogêneo, e não possui defeitos como trincas e bolhas em sua estrutura. Os resultados de potencial de circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica catódica (PPC) e anódica (PPA) mostraram que a aplicação do revestimento ao aço carbono aumentou sua resistência à corrosão.

Palavras-Chave: Método Pechini, revestimento, corrosão, oxalato de amoniacal de nióbio.

ABSTRACT

Paloma Detlinger. OBTAINING AND CHARACTERIZING A CHOICE-BASED NIOBIUM BASED COATING IN CARBON STEEL (SAE 1020)

The constant search for materials that are increasingly resistant and long lasting against corrosion is well known. The mechanical problems and consequent economic losses caused by corrosive processes in various industrial sectors bring to light the need for investment in metal surface treatment methods. Carbon steel is a widely used metal in industries; however, it has a low corrosion resistance and goes through surface treatment processes before it is used. One of the most used process for increasing the corrosion resistance of carbon steel is phosphorylation, but the sludge resulting from this technique is damaging to the environment because it is extremely toxic. There are studies to find processes and materials that protect metals from corrosion and that are environmentally friendly. Niobium is an abundant metal in the Brazilian territory, and has been gaining space in research as a protector against corrosion, since it is extremely resistant. The goal of this study was to produce a niobium-based coating to be used in corrosion protection of carbon steel (SAE 1020) by varying the reactants and its molar ratio. The coatings were produced by using the Pechini method with niobium and ammonium oxalate as a precursor of niobium and they were manually applied to the substrate with a 15 minute immersion period and a 5 minute run time. Subsequently, they were thermally treated in an oven at 450 ° C for about 1 hour. The coated plates were characterized using electrochemical and non-electrochemical techniques. The results of open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy and cathodic potentiodynamic polarization have shown resistance to corrosion of the base metal. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and dispersive energy spectroscopy (DES) results have showed that the coating formed is homogeneous and has no defects such as cracks and bubbles in its structure.

Keywords: Pechini Method, Pretreatment, Niobium Oxalate and Ammonium.

1. INTRODUÇÃO

Componentes de máquinas e peças submetidas a ambientes agressivos como a atmosfera, solos, água naturais e a água do mar, e condições de grande desgaste, necessitam de uma alta resistência à corrosão. Uma vez que este fenômeno consiste no ataque destrutivo dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio no qual estão inseridos. [1]

O aço carbono constitui-se de uma liga de ferro e carbono, amplamente empregada na produção de peças e máquinas de diversos setores industriais, como de automóveis e eletrodomésticos. [1,2] Este metal possui uma baixa resistência à corrosão e passa por processos de tratamento de superfície antes de ser utilizado. [2,3]

Dentre os principais métodos de tratamento de superfície do aço carbono, está a fosfatização [4]. Este método consiste na deposição química de uma camada de fosfatos na superfície metálica, sendo estes fosfatos responsáveis por inibir os processos corrosivos. [2,3,5] Apesar de ser um revestimento amplamente utilizado, este gera grandes problemas ambientais devido ao lodo tóxico resultante. Além disso, utiliza o íon Ni^{2+} como aditivo, que é extremamente alergênico. [2,4] Considerando o grande impacto ambiental gerado pelos banhos fosfatizantes e a necessidade de proteção dos materiais contra a corrosão, o estudo de novos métodos de proteção é de extrema importância.

Filmes protetores constituídos de nióbio vêm sendo amplamente estudados como protetores contra a corrosão de diversos materiais metálicos,[5–8] devido a sua elevada resistência à corrosão, resistência mecânica e biocompatibilidade.[9,10]

O método *Pechini* ou método dos precursores poliméricos consiste de um entre vários métodos de obtenção de revestimentos a base de nióbio.[9] Esse método consiste na utilização de um ácido orgânico hidrocarboxílico para formação de um quelato com um cátion metálico. Ao quelato adiciona-se um poliálcool e, via reação de condensação, se obtém um poliéster. Em uma segunda etapa, é feito um tratamento térmico para eliminar a fase orgânica, obtendo-se assim o produto desejado. As grandes vantagens desse método são a possibilidade de proporcionar uma boa homogeneidade química dos componentes em escala molecular e possibilitar um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos. [6,11–13] As propriedades químicas e morfológicas dos filmes formados utilizando o método *Pechini* dependem diretamente de algumas condições como temperatura de queima, proporção de reagentes e diferentes etapas realizadas até a obtenção dos revestimentos.[13–15]

O objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar eletroquímica, morfológica e estruturalmente, um revestimento a base de Nióbio obtido pelo método *Pechini*, para a

proteção contra corrosão do aço carbono (SAE 1020), variando-se a proporção molar dos reagentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar um revestimento a base de Nióbio a ser aplicado sobre a superfície do aço carbono (SAE 1020), visando sua proteção contra corrosão.

2.2 Objetivos Específicos

- 1)** Determinar experimentalmente a melhor proporção de ácido cítrico e etileno glicol a ser utilizada na obtenção do revestimento de nióbio, utilizando o método Pechini;
- 2)** Caracterizar física e quimicamente as amostras revestidas e não revestidas;
- 3)** Caracterizar eletroquimicamente as placas revestidas;

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Aço Carbono

O aço carbono constitui-se de uma liga metálica de ferro e carbono amplamente utilizada nas indústrias em geral.[16] Possui várias vantagens como: alta resistência mecânica, alta ductibilidade e fácil laminagem, devido a estas e outras características importantes é muito utilizado em tubulações, pontes, edifícios, navios, veículos, caldeiras e eletrodomésticos.[1,2]

A composição química do aço carbono é o fator determinante para a sua classificação e denominação. A classificação desta liga foi estabelecida pela *Society of Automotive Engineers* (SAE) para padronizar e limitar o grande número de composições dos aços produzidos.[16] A Tabela 1 mostra a classificação de alguns dos principais aços SAE, que foi também acompanhada pelo *American Iron Steel Institute* (AISI), outra padronização de classificação dos aços.

Tabela 1: Composição química dos aços em (% m/m).

SAE - AISI	C	Mn	SAE - AISI	C	Mn
1008	0,10 máximo	0,30 – 0,50	1017	0,15 – 0,20	0,30 – 0,60
1009	0,15 máximo	0,60 máximo	1020	0,18 – 0,23	0,30 – 0,60
1010	0,08 – 0,13	0,30 – 0,60	1023	0,20 – 0,25	0,30 – 0,60
1012	0,10 – 0,15	0,30 – 0,60	1025	0,22 – 0,28	0,30 – 0,60

Fonte: SOUZA,A.S. **Composição química dos aços**. São Paulo, 1989.p.56. [16]

O aço carbono (SAE 1020), é denominado um aço de baixo carbono, composto de 0,18 a 0,23% de carbono e 0,30 a 0,60% de manganês, além do ferro. Como já mencionado, este aço é muito utilizado nas indústrias em geral. Uma desvantagem porém deste material assim como dos aços carbono em geral é susceptibilidade aos processos de corrosão quando expostos à atmosfera ou imersos em diversos meios corrosivos.[16,17]

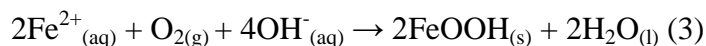
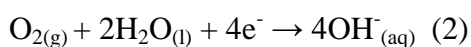
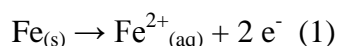
3.2 Corrosão

O processo de corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio no qual estão inseridos, podendo ou não estar associada a esforços mecânicos.[18] A corrosão pode ocorrer sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos, como aços ou ligas de cobre ou não metálicos como plásticos, cerâmicos ou concretos.

Nos metais, o processo envolve reações de oxidação e de redução que convertem o metal ou componente metálico em óxido, hidróxido ou sal.[1,17,18] Associa-se o processo corrosivo como sendo o inverso do processo metalúrgico, uma vez que, os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, como água e oxigênio por exemplo, e produzem compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Dentre os principais meios corrosivos estão a atmosfera, solos, águas naturais e água do mar, sendo este último, o mais agressivo devido a alta concentração de sais principalmente cloretos.[1,19]

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades que vão desde indústrias químicas, petrolífera, petroquímica, naval civil, automobilística, empresas de transportes aéreos, odontologia e medicina à maquinários agrícolas. [1] Segundo Marangon [20] , escritor do Diário do Comércio, um quinto da produção mundial de aço é destinada a repor perdas causadas pelo processo de corrosão. Marangon relata ainda que os gastos com corrosão no Brasil chegam a representar 3,5% do PIB. Fatos estes que instigam à pesquisa constante por métodos de proteção cada vez mais eficientes e baratos.

No caso do aço carbono a corrosão é um evento que ocorre devido, principalmente, à sua composição. Os aços carbono comuns contém mais de 97% de ferro, até 2% de carbono e outros elementos remanescentes do processo de fabricação, uma vez que o ferro é termodinamicamente instável na presença de oxigênio, a exposição do aço carbono ao ar favorece os processos corrosivos.[17,21] Na atmosfera e na água, a ação conjunta de $O_2(g)$ e $H_2O(g)$ torna os meios ainda mais agressivos e reagem com os aços carbono formando uma camada porosa de produtos de corrosão[17], seguindo as etapas das reações:



As formas mais comuns de corrosão que acometem o aço carbono são a corrosão

uniforme, galvânica, por frestas e por pites, sendo esta última a menos comum. [22]

O tipo de corrosão denominado corrosão uniforme é a mais comum no aço carbono, se processa em toda a extensão da superfície e acarreta em uma perda uniforme da espessura do metal.[1] A corrosão galvânica por sua vez ocorre quando dois metais com potenciais diferentes estão em contato elétrico em presença de um eletrólito. Neste tipo de corrosão, o metal menos nobre se comporta como anodo e o mais nobre como catodo.[1,19] A corrosão por frestas ocorre em locais aonde existem pequenas frestas resultantes de processos de soldagem mal acabada e chapas rebitadas. É relacionada com pequenos volumes de solução estagnante dentro da fresta (ausência de renovação do eletrólito).[1] A corrosão por pites, menos comum no aço carbono, ocorre sobre metais ou ligas que se passivam. A corrosão por pites é um tipo de corrosão muito localizada (área atacada da ordem de mm^2), aonde há apenas uma pequena perda de massa. Este tipo de corrosão é difícil de evidenciar porque muitas vezes o pite é recoberto com produtos de corrosão. A ocorrência de pites ocorre em ambientes aonde há a presença de certos íons (principalmente os íons Cl^-) além de oxigênio dissolvido. [1]

Considerando vasta gama de aplicações dos aços carbono e sua suscetibilidade às reações de corrosão, fica clara a necessidade de proteger a superfície destes materiais da atmosfera e dos demais meios corrosivos nos quais são inseridos.

3.3 Tratamentos tradicionais de proteção contra corrosão do aço carbono

Dentre os vários métodos existentes para a proteção dos materiais contra a corrosão, a fosfatização e a galvanização a quente são os métodos mais utilizados atualmente na proteção dos aços carbono.

3.3.1 Galvanização por imersão à quente

A Galvanização por imersão a quente, é um processo de aplicação de revestimentos de zinco em componentes de aço pela imersão do componente em um banho de zinco fundido.[22] A proteção do aço carbono pelo processo de galvanização consiste num processo denominado proteção catódica, no qual o material que tem predominância pela reação anódica (o anodo de sacrifício) ou seja o zinco, acaba protegendo o aço carbono que passa a ser o catodo.[23]

O processo de galvanização a quente requer uma série de processos unitários até a

obtenção do revestimento. A Figura 1 apresenta estes processos.

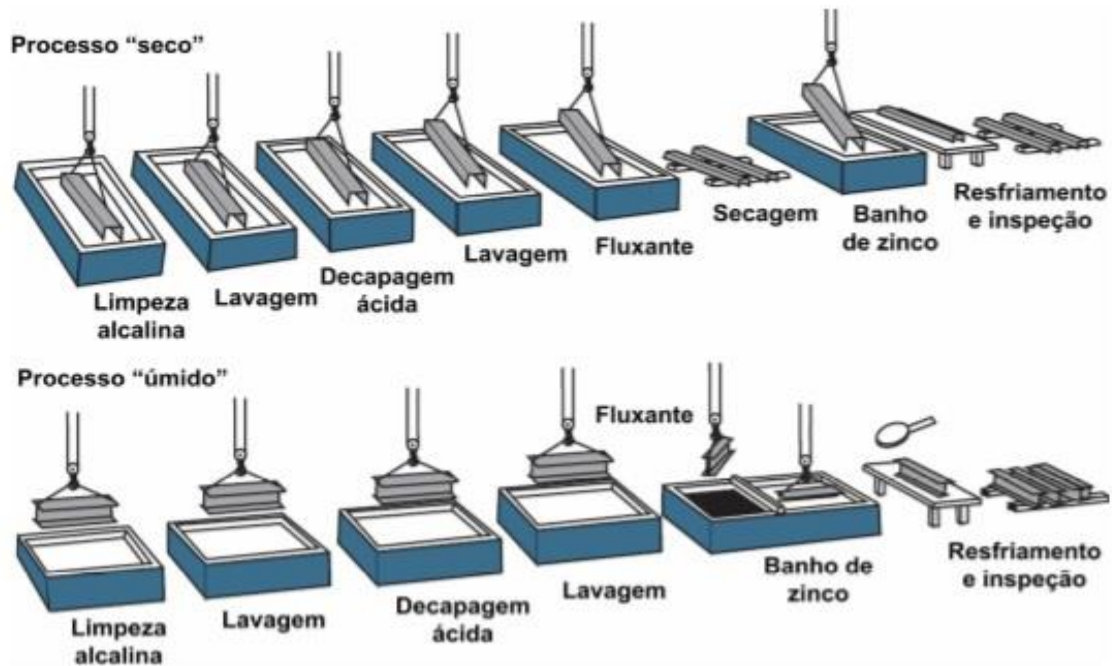


Figura 1: Processos unitários existentes em uma linha de galvanização a quente.

Fonte: PANNONI.F. *Princípios da Galvanização a Fogo*. 2016.p, 10.[23]

O processo de galvanização se inicia pela limpeza ou desengraxe alcalino, nesta etapa são removidos óleos, graxas e sujeiras superficiais. Após esta etapa as peças são lavadas em água fria e então mergulhadas em ácido, geralmente ácido clorídrico, em temperatura ambiente para remoção de ferrugem e restos de laminação. Após uma segunda lavagem em água fria, as peças são submetidas a um processo conhecido como fluxagem. Este processo envolve a imersão das peças em uma solução de cloreto de zinco-cloreto de amônio a 30%, em temperaturas entre 65°C a 80°C, com posterior secagem ao ar no processo "seco". Ou ainda, alternativamente, algumas galvanizações podem operar com um "colchão" de fluxante líquido sobre o banho de zinco (processo "úmido"). A operação de fluxagem remove os últimos traços de óxidos da superfície e permite que o zinco líquido "molhe" o aço completamente.[1,22–24]

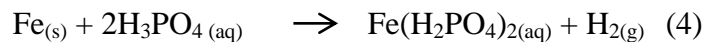
Quando o aço, é mergulhado no zinco fundido, que se encontra à temperatura de aproximadamente 450°C, uma série de compostos intermetálicos Fe-Zn são formados através de reações entre o ferro presente no aço e o zinco. Após o resfriamento das peças elas exibem uma aparência brilhante característica dos produtos galvanizados.[23]

Apesar de ser um processo extremamente eficaz e muito utilizado nas indústrias em geral para a proteção de materiais frente a corrosão, a galvanização a quente apresenta

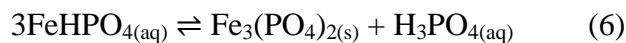
algumas desvantagens. Por ser um processo demorado, com várias etapas e altas temperaturas, demanda de um alto gasto energético, além disso, as altas temperaturas dos banhos podem distorcer alguns componentes das peças. Outro fator relevante é a utilização de hidróxido de sódio no desengraxe alcalino e ácido clorídrico na decapagem ácida, reagentes estes, que oferecem riscos ambientais e de saúde para a classe operante do processo. [25]

3.3.2 Fosfatização

A fosfatização consiste em um processo químico que permite a aplicação de camadas de fosfato sobre variados materiais metálicos como, ferro, zinco, alumínio, cádmio e manganês. [1] No processo de fosfatização, são utilizadas soluções de ácido fosfórico com fosfatos primários de ferro, manganês ou zinco, separadamente ou em combinação. [1,26] A reação entre a solução de ácido fosfórico e a superfície do aço produz inicialmente fosfatos de ferro primários e solúveis de hidrogênio de acordo com a reação 1, o que resulta na neutralização do ácido próximo à superfície.[26]



Na solução neutralizada, ocorre uma precipitação na forma de cristais, dos fosfatos de ferro, manganês ou zinco devido a sua baixa solubilidade. Estes cristais são atraídos eletrostaticamente para a superfície, isso, leva a um esgotamento do ácido fosfórico livre na interface metal-solução.[1,26] Nesta etapa, os fosfatos primários de ferro se dissolvem de acordo com as reações 5,6 e 7. Enquanto que, os fosfatos pouco solúveis se depositam sobre a superfície metálica.



O processo de fosfatização é diretamente dependente do pH utilizado nos banhos fosfatizantes, uma vez que um excesso de ácido retarda a dissociação dos fosfatos e pouco ácido resulta em uma precipitação dos fosfatos insolúveis na forma de lama residual. Sendo assim, os banhos fosfatizantes de zinco e manganês são conduzidos na faixa de pH de 1,8-2,4 e os banhos de ferro na faixa de 3-6.[26]

No decorrer dos anos a técnica de fosfatização foi sendo aprimorada, com a

descoberta de substâncias e meios que aceleram o processo. Um dos métodos mais comuns é a adição de sais de metais mais nobres do que o ferro. Os sais mais comumente utilizados são Cu^{2+} e Ni^{2+} . O ferro do metal base desloca o cobre ou o níquel de seus sais provocando sua deposição sobre a superfície do metal base. Isto cria uma série de áreas microanódicas e microcatódicas com o aparecimento de micropilhas de Fe-Cu e Fe-Ni, que aceleram o processo corrosivo, responsável por dar início ao processo de fosfatização.[1]

Assim como o processo de galvanização a fosfatização é muito eficiente quanto à proteção da superfície dos metais frente aos processos corrosivos. Porém, a necessidade de utilização de banhos com valores extremos de pH e de metais tóxicos como o cobre e o níquel citados acima, torna o processo extremamente prejudicial para o meio ambiente. Além disso, estes fatores, tornam o lodo da fosfatização um resíduo de difícil descarte, classificado pela NBR 100004/2004 como Resíduo Classe 1 – Perigoso. [27–29].

3.4 Nióbio

3.4.1 Características e abundância

O nióbio é um sólido metálico, macio, dúctil, maleável e de elevado ponto de fusão, cerca de 2468°C . [30] Possui número atômico 41 e massa atômica igual a $92,90638 \text{ g mol}^{-1}$. Na tabela periódica, localiza-se no 5º período, grupo 5, bloco d. Este elemento exibe vários estados de oxidação sendo o +5 o estado mais comum. [3,30–32] As propriedades físico-químicas do nióbio são semelhantes as do tântalo, devido a isso, eles tendem a ocorrer juntos na natureza. [30,31]

É um metal pouco abundante na crosta terrestre, e a maior parte em circulação no mundo é proveniente de jazidas localizadas no Brasil e no Canadá como apresentado na Tabela 2, sendo que o Brasil produz mais de 92% do metal consumido e possui aproximadamente 98% da reserva mundial. [30,33]

Tabela 2: Reserva e produção mundial de Nióbio.

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ (t)	Produção ⁽²⁾ (t)				
		2013 ^(p)	2011 ^(r)	2012 ^(r)	2013 ^(p)	(%)
Países						
Brasil	10.693.520	64.657	82.214	73.668	92,81	
Canadá	200.000	4.630	4.710	5.000	6,30	
Outros países	nd	732	375	700	0,89	
TOTAL	>10.893.520	70.019	87.299	79.368	100,00	

Fonte: DNPM / DIPLAM (RAL), USGS Mineral Commodity Summaries-2013.[34]

Apesar de o Brasil possuir a maior porcentagem das reservas mundiais, cerca de 90% é exportado, sendo assim o desenvolvimento de aplicações de novos materiais que utilizam este material no Brasil é de suma importância para a valorização e exploração do metal, além da promoção de avanços tecnológicos. [30,33,35]

3.4.2 Aplicações

Apesar de ter sido descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett, foi apenas em 1933 que o nióbio foi utilizado pela primeira vez de forma considerável. Sua primeira utilização em escala industrial foi como estabilizador contra a corrosão intergranular em aços inoxidáveis. Posteriormente começou a ser utilizado em várias aplicações tecnológicas, como tratamentos de calor a altas temperaturas e sob a forma de superligas. [33] Outra aplicação muito interessante deste elemento é como o material de construção de reatores nos programas de sistemas espaciais.[36] Nos últimos anos, as aplicações tecnológicas, industriais e pesquisas de novos materiais utilizando nióbio têm aumentado de forma crescente [33] devido a suas características peculiares como metal refratário que possui a menor densidade ($d=8,57 \text{ g.cm}^{-3}$), alta maleabilidade, ductibilidade, alta temperatura de fusão e resistência à corrosão. [1,30,33]

Rajendran et al. [37] aplicaram um revestimento de Nb_2O_5 em próteses ortopédicas. Segundo o estudo a aplicação do revestimento ao aço AISI 316L, material de produção das próteses, aumentou sua resistência mecânica, resistência à corrosão e biocompatibilidade.

Ramírez et al. [38,39], depositaram filmes finos de nióbio sobre implantes dentários de aço inoxidável. Os resultados do estudo indicaram que revestimento de nióbio melhorou a biocompatibilidade e estendeu a vida útil dos implantes dentários.

Villar et al.[40], adicionaram carbonetos de nióbio à ferro fundido nodular utilizado na fabricação de anéis de pistão. A aplicação deste elemento de liga aumentou a resistência ao desgaste das peças e promoveu maior resistência mecânica.

3.4.3 Aplicações do nióbio para proteção da corrosão

Além das características do nióbio já mencionadas, outras características muito importantes deste elemento que vêm chamando à atenção de pesquisadores da área principalmente de corrosão são o fato de ser totalmente resistente em meios altamente corrosivos tais como cloro úmido ou seco, bromo, salmoura saturada, cloreto férrico, hidrogênio, sulfureto, dióxido de enxofre, ácidos nítrico e crômico e ácidos sulfúrico e

clorídrico, dentro dos limites específicos de temperatura e concentração[36]. Essa resistência do nióbio se deve a formação natural de uma película superficial de óxido, chamada de camada de passivação quando exposto ao ar.[5,30,33] Devido aos problemas ambientais gerados com a utilização dos tratamentos tradicionais contra corrosão já mencionados, o nióbio surge como alternativa uma vez que sua biocompatibilidade e eficiência como protetor contra corrosão já foi comprovada. [39,41]

A resistência contra a corrosão deste material já foi estudada por alguns pesquisadores como, Rincón et al.[10] que acompanharam o comportamento eletroquímico frente à corrosão de um revestimento a base de NbC, aplicado sobre o aço AISI 1045, utilizando uma solução de NaCl 3%. Os resultados indicaram que a presença do NbC melhorou a resistência à corrosão do substrato, porém houve uma diminuição da proteção após 24 h de exposição do substrato à solução. Os autores atribuem essa diminuição à porosidade do revestimento.

Banczek et al.[9] também estudaram um revestimento a base de nióbio, aplicado sobre o aço carbono (SAE 1010). Os estudos eletroquímicos foram realizados em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Segundo os autores o revestimento promoveu a proteção do aço carbono contra os processos corrosivos.

Andrade et al.[42] estudaram a aplicação de uma camada de nióbio para a proteção contra corrosão do aço inoxidável AISI 304. Os resultados obtidos sugeriram que o revestimento de Nb protege o aço inoxidável da corrosão.

Fernandes et al.[43] estudaram um revestimento de NbC aplicado sobre o aço AISI 52100 utilizado em rolamentos de máquinas. Este revestimento aumentou a resistência à corrosão do material além de aumentar a resistência mecânica do metal.

3.5 Métodos de obtenção de compostos de nióbio

Existem vários métodos para a obtenção de compostos de nióbio em geral entre eles os principais são o método hidrotérmico, sol-gel, co-precipitação e método *Pechini*.

3.5.1 Método hidrotérmico

A síntese hidrotérmica consiste em um método de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas que ocorrem em um reator fechado contendo uma solução aquosa que é aquecida acima da sua temperatura de ebulição, atingindo assim pressões superiores a 1 atm.[6] A utilização do método hidrotérmico para preparação de compostos de nióbio é eficaz porém, esta metodologia apresenta dificuldade relacionadas à cristalização do

material, resultando por vezes, em materiais com baixa cristalinidade.[6,44]

Viomar et al. [45] utilizaram o método hidrotermal para obtenção de Nb_2O_5 , utilizado para emprego em células solares sensibilizadas por corante compostas de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$. O difratograma de raios X confirmou a obtenção da estrutura ortorrômbica do pentóxido de nióbio e a microscopia eletrônica de varredura indicou boa distribuição do óxido obtido pela síntese hidrotermal.

3.5.2 Método de co-precipitação

O método de co-precipitação baseia-se em reações de precipitação que ocorrem em sistemas complexos, onde múltiplas espécies são precipitadas de forma simultânea.[46] O processo de precipitação pode ser induzido de várias maneiras para a obtenção de nanopartículas de diversos materiais, sendo que a formação de produtos insolúveis por meio de reações químicas como, redução química, fotorredução, oxidação e hidrólise são os métodos mais comuns.[6,46]

A aplicação desta metodologia na síntese de óxidos de nióbio possibilita a obtenção de materiais com fase e morfologias controladas pelas características do sistema, como o agente precipitante e a temperatura de calcinação utilizados.[6,47] Além disso, permite a obtenção de materiais dopados, ou seja, a precipitação do material de interesse na presença de outro cátion que é incorporado na estrutura cristalina do óxido.[6,48]

Tagliaferro et al.[47] estudaram a influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (v) hidratado pelo método da co precipitação em solução homogênea. Os agentes precipitantes empregados foram uréia e carbonato de amônia. Os resultados do estudo mostraram que os compostos preparados com carbonato de amônia apresentaram maior cristalinidade e uma maior capacidade de troca iônica. Além disso, constataram que a variação dos agentes precipitante no processo de preparação produz óxidos de nióbio hidratado com diferentes graus de hidratação e superfície específica.

Rezende, [49] preparou uma série de compostos de óxido de nióbio/óxido de ferro, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe(III)}$ pelo método de co precipitação. Concluiu com o estudo que foi possível obter os compostos de Nb_2O_5 dopados com Fe^{3+} por este método e que as propriedades dos compostos formados foram dependentes da concentração de ferro utilizada durante a precipitação.

3.5.3 Método sol – gel

O método sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial em 1939 pela empresa Schott Glass para deposição de camadas de óxidos sobre vidros.[50,51] A química deste processo é baseada em reações de polimerização inorgânica.[51] Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos, sendo estes que aparecem como os mais utilizados atualmente.[51–53]

O termo sol é empregado para definir a dispersão de partículas coloidais (entre 1 e 100 nm) estável em um fluido. O termo gel é utilizado para definir o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais, ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.[42,51] Sendo assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico químicas da suspensão. Os géis poliméricos por sua vez, são preparados por soluções onde se promove a reação de polimerização.[50] A transição denominada transição sol-gel ocorre quando a hidrólise de uma solução de tetraalcoxissilanos em um solvente orgânico, como o álcool, leva à formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Este processo de transição está apresentado na Figura 2.

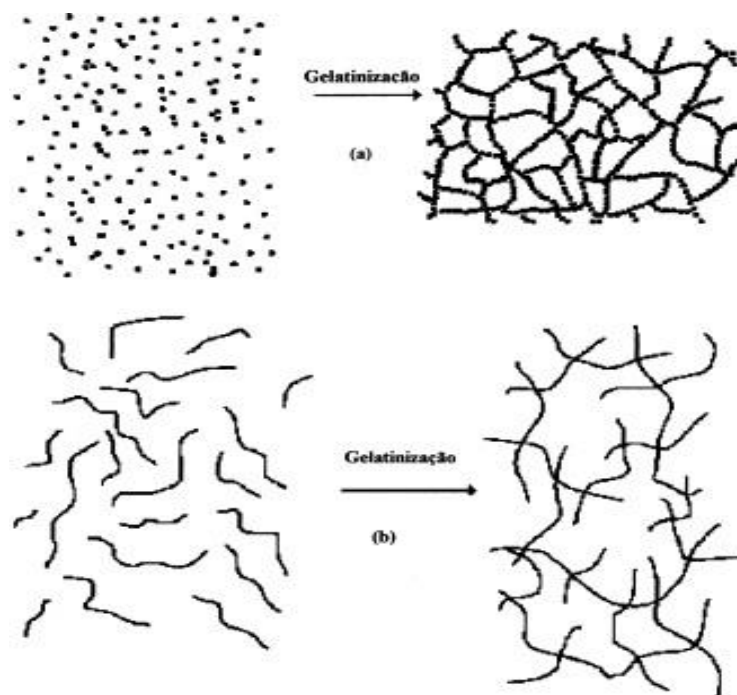


Figura 2: Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação do

gel polimérico.

Fonte: Alfaya, A.A.S.; Kubota, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002. [53]

O método sol-gel vem sendo muito utilizado para produção de filmes de diversos elementos, por permitir preparar materiais com estruturas distintas a partir do controle da cinética de transformação.[51]

Norouzi et al. [54] utilizaram o método sol-gel para a preparação de filmes a base de zircônia, aplicados sobre aço inoxidável 316L. Segundo o estudo os filmes formados utilizando o método sol-gel apresentaram poucos defeitos estruturais e uma boa homogeneidade química.

Nassar et al. [55] prepararam filmes finos a base de titânio- silício pelo método sol-gel, concluíram com o estudo que a utilização do método sol-gel permite unir dois tipos de óxidos (SiO₂-TiO₂), os quais possuem características diferentes, tais como estrutura, reatividade, e que sua união permite obter materiais com novas propriedades.

No caso da preparação de filmes a base de nióbio o método sol-gel vem sendo muito utilizado devido a várias características como: instalações de baixo custo e por proporcionar grande facilidade no controle da morfologia a partir do emprego de diferentes precursores.[56]

Avellaneda et al.[56] estudaram as propriedades eletrocromicas de filmes a base de Nb₂O₅ produzidos pelo método sol-gel. No estudo confirmam que o tamanho das partículas produzidas situavam-se entre 20-40nm e que os filmes obtidos dos sois preparados através do método apresentam reversibilidade e boas respostas ópticas.

Rajendran et al.[57] produziram filmes finos de Nb₂O₅ incorporados com estrôncio utilizando o método sol-gel. Os filmes foram utilizados na forma de revestimentos para aço AISI 316L. Segundo o estudo os filmes obtidos pelo método sol-gel apresentaram morfologia nanoporosa o que era esperado pelos autores. Além disso, o filme formado foi homogêneo e apresentou excelentes propriedades anticorrosivas.

3.5.4 Método *Pechini*

Dentre os vários métodos estudados para a produção de materiais à base de nióbio o método denominado *Pechini* vem se mostrando extremamente interessante. Também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos por

meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool.[9,58]

O método *Pechini* é uma variação do método sol-gel e se baseia na polimerização de um citrato metálico usando o etileno glicol. Um ácido hidrocarboxílico tal como o ácido cítrico é utilizado para obter um quelato catiônico em uma solução aquosa de acordo com a Figura 3. A adição de um poliálcool tal como o etileno glicol leva a formação de um éster orgânico, de acordo com a Figura 4. A polimerização é promovida pelo aquecimento da mistura e resulta em uma resina homogênea, em que os íons metálicos são distribuídos uniformemente por toda a matriz orgânica. [14,58]

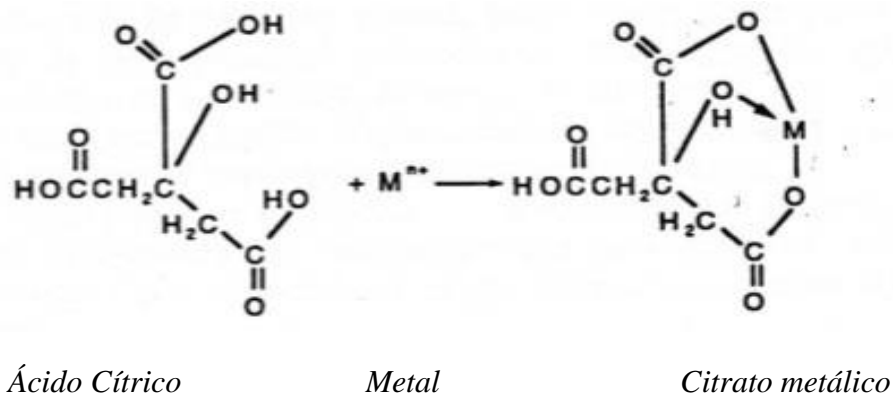


Figura 3: Reação de complexação entre o ácido cítrico e o metal.

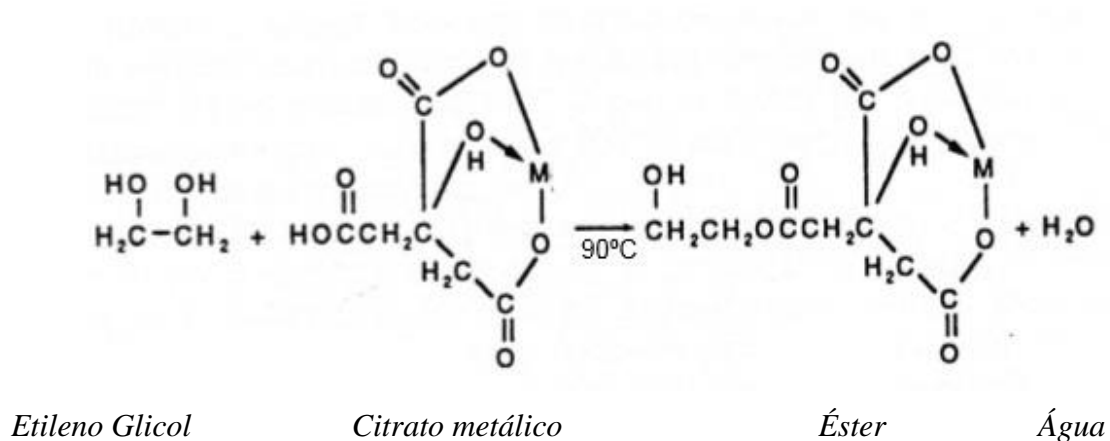


Figura 4: Reação de poliesterificação entre o citrato metálico e etileno glicol.

Fonte: Bernardi, M.I.B.; Soledade, L.E.; Santos, I.A.; Leite, E.R.; Longo, E.; Varela, J.A. Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the Pechini method. **Thin Solid Films**, v. 405, p. 228–233, 2002.[14]

A principal vantagem desse método, sobre os processos ou métodos convencionais de

preparação de revestimentos a base de nióbio e outros materiais, é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza que podem ser calcinados a temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com propriedades bem definidas e controladas.[48] Além disso, a utilização do método *Pechini* permite um excelente controle de viscosidade da resina, que pode ser controlado pela razão molar entre o composto complexante e o metal, o que resulta em características interessantes para obtenção de filmes finos nanoestruturados.[6] Além da razão molar entre os reagentes outros dois fatores que influenciam diretamente na morfologia do revestimento formado e, conseqüentemente na sua aplicação, são as diferentes etapas realizadas até a obtenção da resina, e a temperatura de calcinação.[13,42,58] Levando em conta todos esses fatores que influenciam na obtenção de revestimentos e compostos utilizando o método *Pechini*, pesquisadores vem desenvolvendo rotas de síntese que originem materiais a base de nióbio e de diversos outros elementos, com características e aplicações cada vez mais interessantes.

Tussolini et al.[13], aplicaram um planejamento experimental no estudo eletroquímico de camadas de óxido de nióbio produzidas pelo método *Pechini* aplicadas em liga de alumínio 3003, segundo o estudo, os melhores resultados de proteção contra corrosão, foram obtidos utilizando os revestimento produzidos com razões molares (n/n) ácido cítrico: etileno glicol 1:4, e entre o ácido e nióbio 10:1. Além disso, constataram que a melhor temperatura de queima para a formação do revestimento foi 450°C, e os melhores tempos de deposição e escorrimento da solução foram 15 e 5 minutos respectivamente.

Galceran et al.[58] obtiveram nanocristais de tungstênio com outros elementos, utilizando o método *Pechini*. Variaram a temperatura de calcinação do material de 573 à 1123 K e através de medidas de difração de raios X, verificaram que em temperaturas mais elevadas o pó se torna mais cristalino e determinaram que a temperatura ideal de calcinação era de 973 K, onde as características do material obtido se tornam adequadas para aplicações ópticas.

Costa et al.[15] avaliaram a influência da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de alumina sintetizada pelo método *Pechini*. Segundo o estudo, o aumento da temperatura na calcinação diminuiu o diâmetro médio dos aglomerados de 17,79 para 13,01 μm para as amostras calcinadas a 500 e 1200°C, respectivamente. Quanto à morfologia, a mudança na temperatura de calcinação não alterou de forma significativa o material sintetizado.

Rosário et al.[59] estudaram a influência das razões molares entre ácido cítrico e etileno glicol [AC]/[EG] na formação de filmes de Nb_2O_5 , obtidos pelo método *Pechini*. Os

resultados do trabalho sugeriram que há uma grande influência da relação molar principalmente no grau de polimerização. Além disso, o estudo mostrou que os filmes preparados com uma relação [AC]/[EG] grande apresentaram uma estrutura cristalina, enquanto que uma pequena relação entre os reagentes apresentou estruturas amorfas.

Raba et al.[60] realizaram um estudo comparativo entre o método sol-gel e o método *Pechini* para a preparação de pós de Nb₂O₅. Segundo as análises feitas utilizando a microscopia eletrônica de varredura, o tamanho médio dos grãos formados utilizando o método *Pechini* foi menor comparado aos obtido pelo método sol-gel. Além disso, puderam comprovar que o tamanho dos grãos formados pelo método sol-gel é menos uniforme.

3.6 Oxalato de Nióbio e Amônio

Apesar das constantes pesquisas e novas utilizações de óxidos multi-metálicos contendo nióbio, as pesquisas na área de revestimentos a base deste metal vem sendo dificultadas devido à falta de fontes específicas.[61] Fato este que vem impulsionando a busca e desenvolvimento de novos precursores de nióbio que apresentem propriedades que permitam sua aplicação em revestimentos, tais como, solubilidade e estabilidade.[61]

Visando suprir essas necessidades das indústrias e pesquisas em geral a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), patenteou a produção do oxalato de nióbio e amônio.[62] Este composto consiste em um oxalato amoniacal de nióbio, com teor de nióbio na faixa de 10 a 30%. Apresenta alta pureza, estrutura cristalina monoclinica, é estável em contato com o ar e a temperatura ambiente, não apresenta polimerização em processo de envelhecimento e é solúvel em água (solubilidade entre 60 e 160 g/L). Segundo a CBMM, é indicado para utilização como precursor de nióbio em sínteses de materiais funcionalizados tais como, cerâmicas, lentes óticas, catalisadores, filmes finos e cristais de escala macro ou manométrica.[62]. O complexo de nióbio e amônio possui fórmula molecular (NH₄)₃(NbO(C₂O₄)₃).H₂O, e estrutura de acordo com a Figura 5.

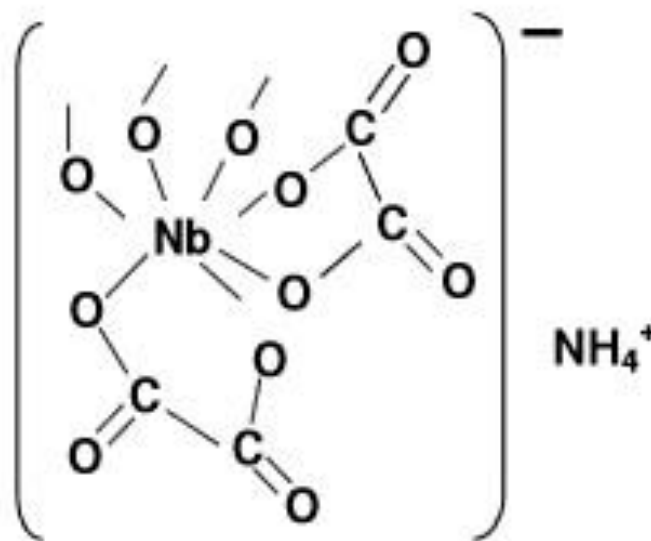


Figura 5: Estrutura molecular básica do ânion oxalato de nióbio e amônio.

Fonte: CBMM. **Processo de produção de oxalato amoniacal de nióbio, oxalato amoniacal de nióbio e uso do mesmo.** PI 0403891-6 A. 2006.[62]

O oxalato de nióbio e amônio vem sendo empregado para a preparação de diversos compostos contendo nióbio.

Cena et al.[63] investigaram o processo de preparação de filmes finos de niobato de lítio (LiNbO₃), utilizando como fonte de Nióbio (Nb) o Oxalato Amoniacal de Nióbio (NH₄H₂NbO(C₂O₄).3H₂O, na síntese da resina precursora pelo método *Pechini*. Segundo o estudo, os filmes finos de LiNbO₃ foram obtidos com sucesso, apesar de que o emprego do precursor de nióbio requer ajustes na estequiometria de preparação da resina.

Jazbinzek et al.[64] realizaram um estudo comparativo entre as características morfológicas e resistência à corrosão de dois tipos de camadas de fosfato tricatiônico, uma formada em banho com níquel e outra em uma solução com oxalato de nióbio substituindo níquel. Os resultados mostraram que a substituição de níquel por oxalato de nióbio levou a significativa modificação da morfologia, com cristais maiores de fosfato sendo obtidos no banho com oxalato de nióbio. No entanto, as curvas de polarização para ambos os tipos de fosfatos foram semelhantes mostrando densidades de corrente próximas, sugerindo que o oxalato de nióbio pode ser considerado uma substituição potencial para o níquel em banhos de fosfatização.

Gomés et al.[65] estudaram a possibilidade de sintetizar nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método de co precipitação, utilizando o oxalato de nióbio e amônio como precursor de nióbio. Segundo os estudos o oxalato de nióbio e amônio permitiu a obtenção de partículas nanométricas aglomeradas com formatos diferentes mas não identificadas de Nb₂O₅.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção dos revestimentos de nióbio

A obtenção dos revestimentos de nióbio e a caracterização das placas metálicas seguiu as etapas do fluxograma da Figura 6.

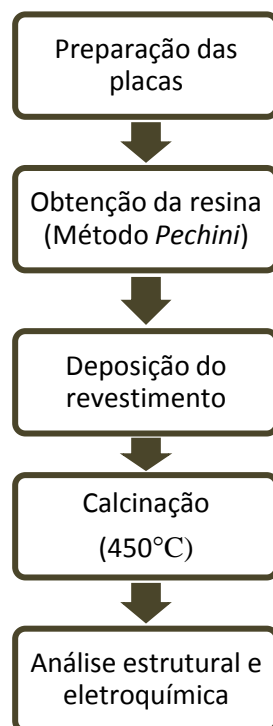


Figura 6: Fluxograma da obtenção e caracterização das placas de aço carbono (SAE 1020).

4.2 Material metálico

Os substratos metálicos empregados foram placas de aço carbono (SAE 1020) com formato quadrado, com dimensões de 2 x 2 cm. O processo de tratamento de superfície para remoção de sujidades do óxido e promoção da aderência do revestimento ao substrato, foi o lixamento com lixas de SiC de #220, #320, #400, #600 e #1200 mesh. Após o processo de lixamento as placas foram lavadas com água destilada para retirada de quaisquer impurezas residuais, e secas com jato de ar frio. O substrato metálico foi caracterizado por ensaio de microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raios X.

4.3 Preparação da resina pelo método *Pechini*

As resinas para os revestimentos das placas de aço carbono foram preparadas pelo método *Pechini*, seguindo o esquema ilustrado na Figura 7 e utilizando os seguintes reagentes: etileno glicol (99,99%, Aldrich), ácido cítrico (99,999%, Aldrich), complexo amoniacal de nióbio $(\text{NH}_4)_3(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração).

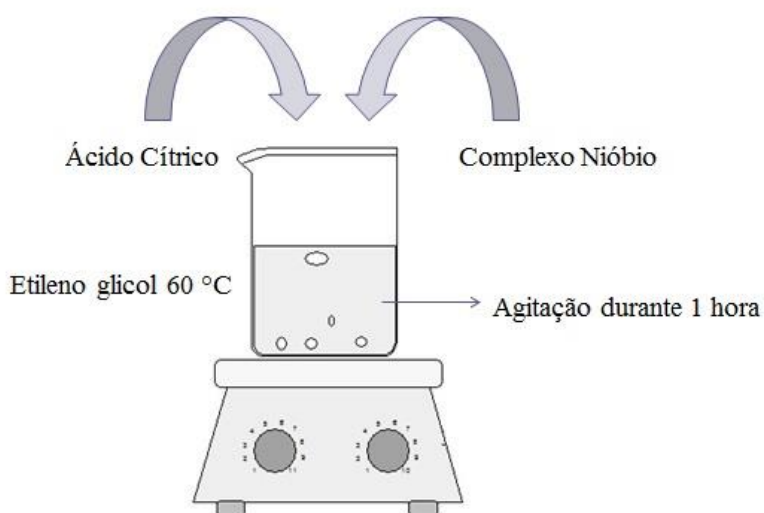


Figura 7: Modelo esquemático da preparação da resina pelo método *Pechini*

Inicialmente aqueceu-se o etileno glicol até uma temperatura de 60 °C. Adicionou-se sob agitação magnética, o ácido cítrico, após sua completa dissolução, foi adicionado o complexo amoniacal de nióbio. A mistura permaneceu sob agitação magnética e temperatura de 60 °C durante uma hora para completa reação de poliesterificação.

4.4 Investigação da melhor proporção de reagentes

A investigação da melhor proporção de reagentes a ser utilizada foi realizada em duas etapas:

Etapa 1 -Inicialmente variou-se a proporção molar de etileno glicol, e manteve-se a proporção de ácido cítrico e nióbio constantes sendo as proporções 10 mol de ácido cítrico: 1 mol de nióbio.

Etapa 2 – Na segunda etapa determinou-se a melhor proporção de etileno glicol utilizada na etapa 1, analisando os resultados eletroquímicos. Manteve-se então esta

proporção constante, e a proporção molar de ácido cítrico foi variada.

As proporções molares utilizadas na etapa 1 e 2 são apresentadas nas tabelas 3 e 4:

Tabela 3: Proporções molares EG/AC utilizadas na etapa 1.

Resina	Proporção molar		
	Etileno Glicol	Ácido Cítrico	Nb:Ácido cítrico
1	4	1	1:10
2	8	1	1:10
3	12	1	1:10

Tabela 4: Proporções molares EG/AC utilizadas na etapa 2.

Resina	Proporção molar		
	Etileno Glicol	Ácido Cítrico	Nb:Ácido cítrico
4	4	2	1:10
5	4	0,75	1:10
6	4	0,5	1:10

4.5 Revestimento das placas

O revestimento das placas foi realizado seguindo as etapas da Figura 8.

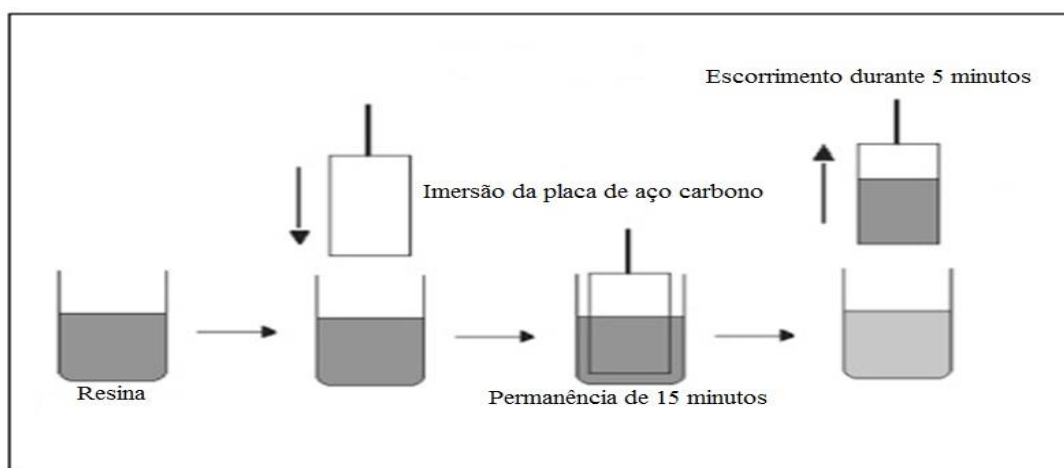


Figura 8: Modelo esquemático da deposição do revestimento. [55]

O revestimento foi depositado nas placas, por imersão das mesmas na resina

polimérica, em um ângulo de 90°, sem controle de velocidade. Após a imersão de 15 minutos, as peças permaneceram em repouso fora da resina por 5 minutos para escoamento do excesso de resina. O filme de nióbio foi obtido por calcinação das placas em forno mufla a 450°C durante 1 hora.

4.6 Caracterização morfológica e estrutural

4.6.1 Fluorescência de Raios X

Para a determinação da composição da liga de aço carbono (SAE 1020) realizou-se ensaios de fluorescência de raios X, empregando o equipamento fluorescência de raios X, da marca Oxford Instruments, modelo XMET-7500.

4.6.2 Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica foi utilizada para a caracterização do substrato metálico, do complexo amoniacal de nióbio, do pó das resinas, e do revestimento obtido. O equipamento utilizado foi um difratômetro Bruker, D2 phase, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å), com passo de 0,05, e detector LynxEye, Bruker.

4.6.2.1 Preparação do pó das resinas

Para a obtenção dos pós das resinas e posterior análise por difração de raios X das mesmas, as resinas foram preparadas pelo método *Pechini*, e foram calcinadas a 450 °C.

4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A influência na morfologia da superfície metálica devido à variação das proporções da solução e a espessura do revestimento, foram determinados avaliando-se as placas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi o Tescan® Vega3. Com ampliação de 500, 1500 e 5000 vezes.

4.6.3.1 Preparação das amostras para determinação da espessura

A espessura do melhor revestimento formado, foi determinada por microscopia

eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal da amostra revestida. A Figura 9 apresenta uma representação esquemática da preparação da amostra para a medida de espessura.

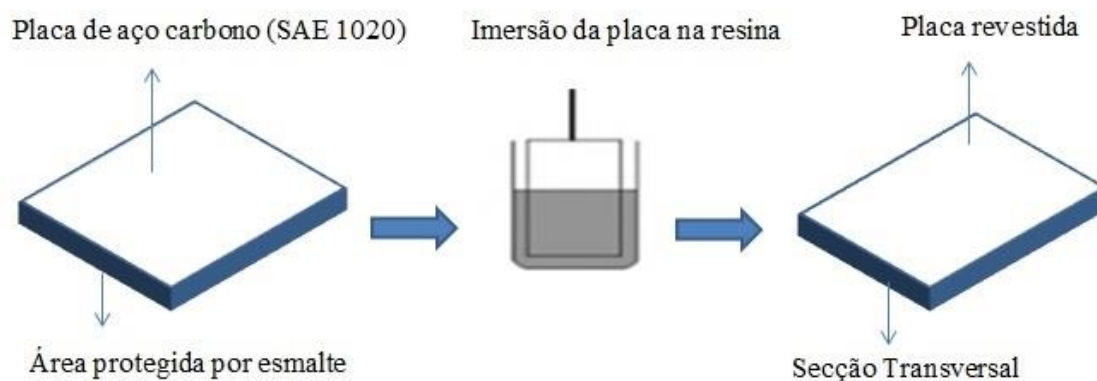


Figura 9: Representação esquemática de amostras preparadas para a determinação da espessura do revestimento.

Anteriormente ao processo de revestimento, as amostras foram pintadas com esmalte sintético para a proteção da área de secção transversal, como pode ser observado na Figura 8. Posteriormente ao processo de revestimento, o esmalte foi removido com acetona e as amostras foram, então, avaliadas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), deixando-se a secção transversal exposta para análise da espessura do revestimento

4.6.4 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Esta técnica de análise foi utilizada a fim de determinar a composição elementar dos revestimentos. Esta análise foi realizada juntamente com as análises de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o equipamento Tescan® Vega 3.

4.7 Ensaio de Corrosão

4.7.1 Célula eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica foi utilizada uma cela eletroquímica de 3 eletrodos (Figura 10), sendo o eletrodo de trabalho a placa de aço carbono revestida, o contra eletrodo

de fio de platina metálica e o eletrodo de referência de Ag/AgCl. A solução eletrolítica utilizada foi NaCl $0,5 \text{ molL}^{-1}$. O equipamento utilizado foi o potenciostato PC4-300/EIS300 marca Gamry disponível no laboratório do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica – GPEL[®]. Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos à temperatura de $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ e realizados em triplicata.

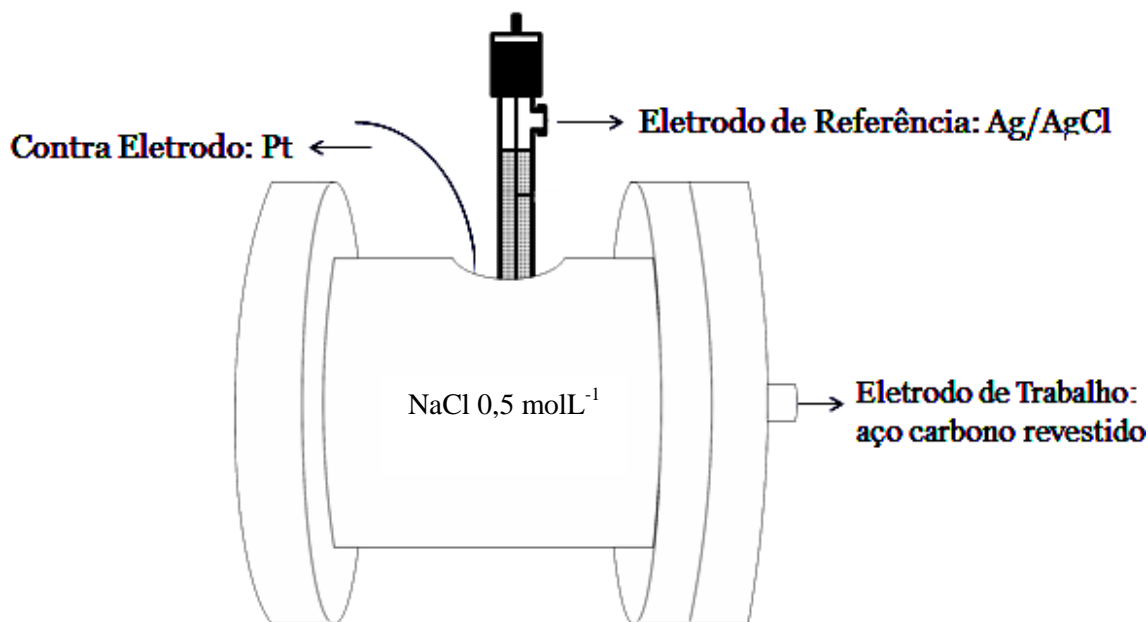


Figura 10: Modelo esquemático da célula eletrolítica utilizada nos testes eletroquímicos.

4.7.2 Medidas de potencial de circuito aberto

As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas até a estabilização do potencial, considerando a estabilidade com uma variação inferior a 5 mV durante 30 minutos.

4.7.3 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de circuito aberto, com uma amplitude de perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$, na faixa de frequência de 10 KHz a 10 mHz, usando 10 pontos por década de aquisição de dados.

4.7.4 Polarização potenciodinâmica anódica e catódica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica e catódica foram realizados a partir do potencial de circuito aberto até sobretensões de ± 500 mV, empregando uma velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do substrato metálico

Com a finalidade de caracterizar o substrato metálico quanto sua morfologia e composição foi realizado um ensaio de microscopia eletrônica de varredura, mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva, e fluorescência de raios X da liga de aço carbono (SAE 1020), e os resultados são apresentados na Figura 11, Figura 12 e Tabela 5, respectivamente.

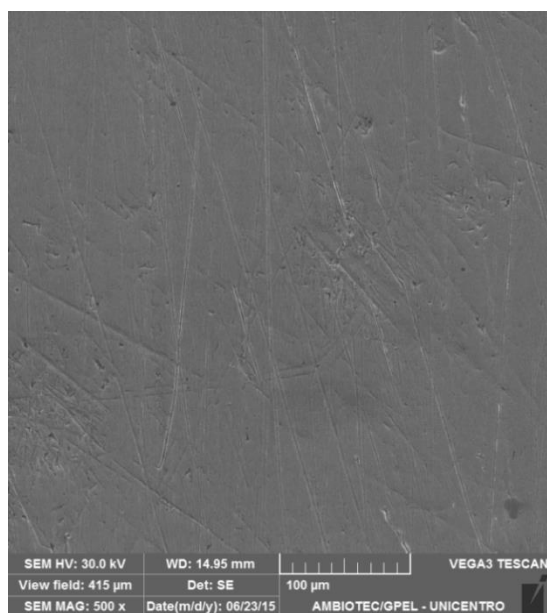


Figura 11: Imagem gerada por MEV da superfície da liga de aço carbono (1020), com ampliação de 500 x.

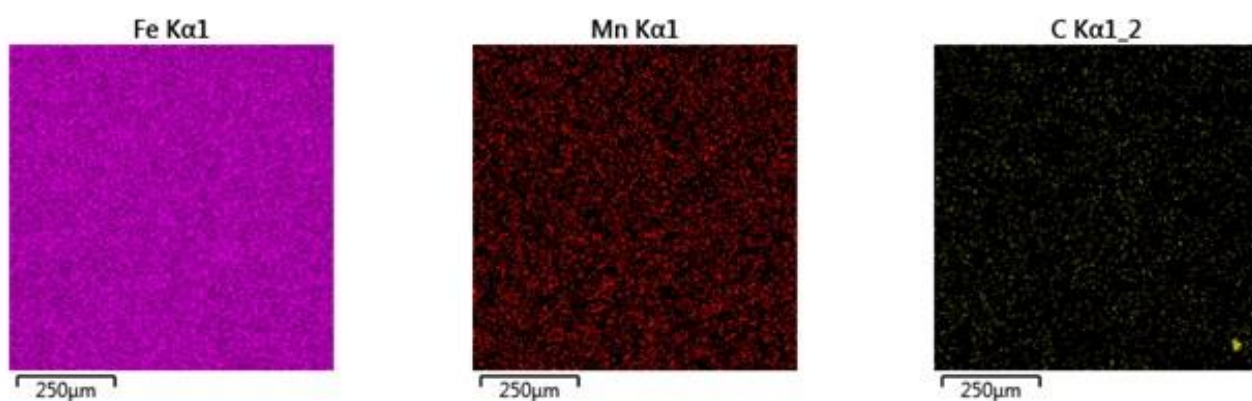


Figura 12: Mapeamento eletrônico obtido por EDS a partir da Figura 11, da superfície da placa de aço carbono (SAE 1020).

Tabela 5: Composição percentual da liga de aço carbono (1020), obtida via fluorescência de raios X.

Elemento	Fe	Mn	C
(%)	99,12	0,32	0,20

É possível observar nas Figura 11 e 12 que a placa de aço carbono (SAE 1020) possui morfologia homogênea, pois não há a presença de precipitados e inclusões. A Tabela 5 mostra os elementos característicos da liga de aço carbono, que são, ferro, manganês e carbono nas porcentagens de 99,12%, 0,32%, e 0,20 % respectivamente esta composição está de acordo com a especificação para a liga SAE 1020 e com os dados da literatura. [16]

5.2 Caracterização do complexo amoniacal

A caracterização do complexo amoniacal fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) foi feita utilizando a técnica de difração de raios X. O difratograma do complexo está apresentado na Figura 13.

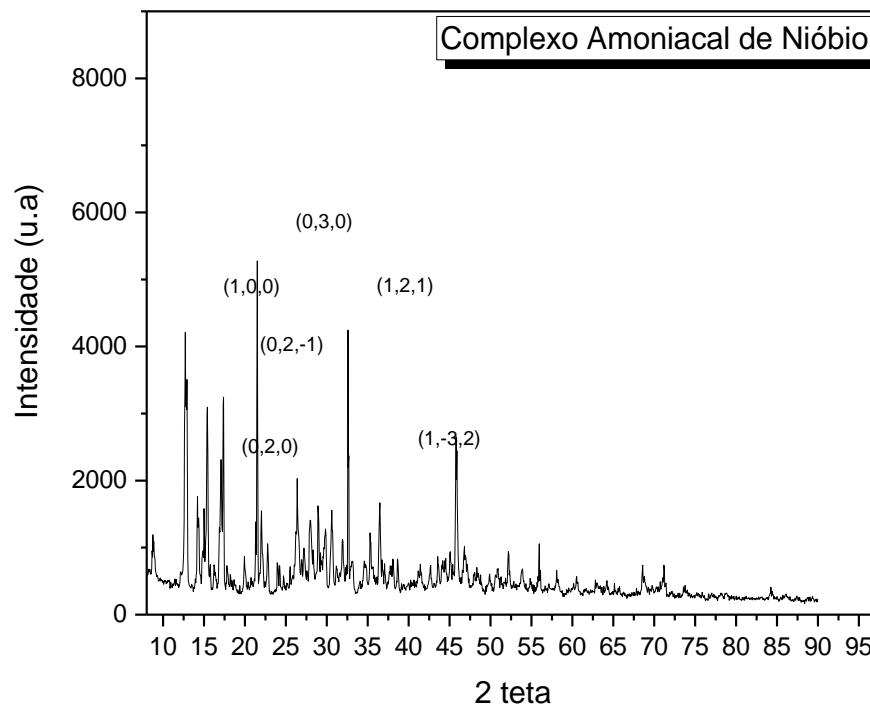


Figura 13: Difratograma de raios X do complexo amoniacal de nióbio fornecido pela CBMM, empregando-se a ficha (PDF 00-059-0627).

O difratograma de raios X do complexo fornecido pela CBMM apresentou picos definidos, revelando seu caráter cristalino, como observado na literatura.[66] O composto foi identificado como $(\text{NH}_4)_3(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

5.3 Ensaio de corrosão - Etapa 1

5.3.1 Potencial de circuito aberto

As curvas de variação do potencial de circuito aberto do aço carbono (SAE 1020) em solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sem e com revestimento utilizando as resinas da etapa 1 são apresentadas na Figura 14.

Os resultados de potencial de circuito aberto demonstram a estabilidade do sistema a partir de 1000 segundos de imersão. As curvas mostram uma tendência inicial do potencial do substrato, tanto sem revestimento quanto revestido, de se deslocar para valores mais negativos. Após a estabilização do potencial em 1000 segundos, percebe-se um deslocamento do potencial para valores mais positivos para as amostras revestidas. Este deslocamento de potencial indica um aumento na nobreza superficial do metal, promovido pelo seu recobrimento.[67] Os resultados das medidas de potencial de circuito aberto indicam ainda que a resina 1 apresentou um deslocamento para valores mais positivos de potencial, sugerindo uma maior proteção promovida por esse revestimento.

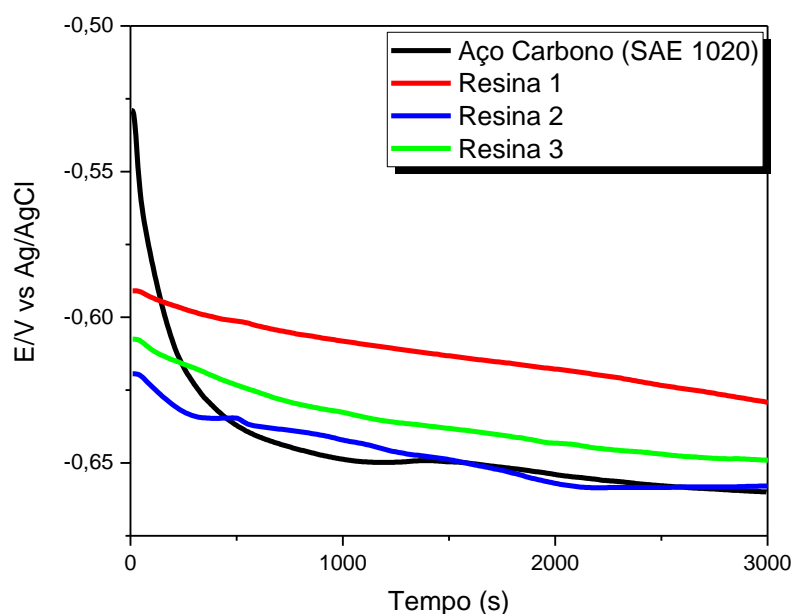


Figura 14: Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono (SAE 1020) sem e com o revestimento utilizando as resinas da etapa

1.

5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica da etapa 1 foram realizados após a estabilização do potencial de circuito aberto em solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e os resultados são apresentados na Figura 15 na forma de diagramas de Nyquist, e de módulo de impedância na Figura 16.

A Figura 15 mostra apenas um arco capacitivo para todas as amostras no diagrama de Nyquist, entretanto, maiores valores de impedância foram medidos para as amostras revestidas. Os maiores valores de impedância foram observados para o material revestido com a resina 1, sugerindo maior resistência à corrosão para este sistema. Esta resposta de impedância está de acordo com os resultados de potencial de circuito aberto, e uma maior barreira aos processos corrosivos pode ser atribuída pela presença do revestimento obtido com a resina 1.

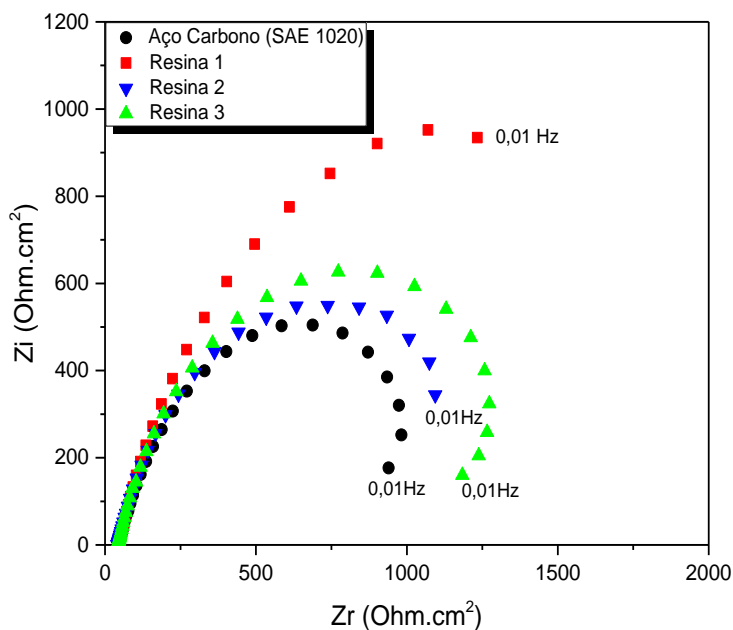


Figura 15: Diagramas de Nyquist, obtidos em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 1.

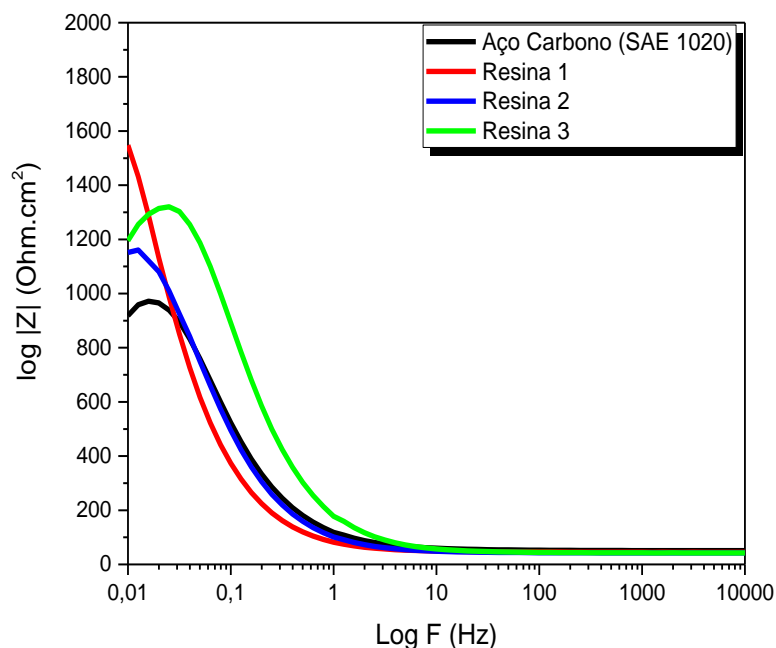


Figura 16: Diagramas de módulo de impedância, obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 1.

É possível ainda verificar nos resultados por espectroscopia de impedância eletroquímica, que tanto as amostras revestidas quanto sem revestimento apresentam apenas uma constante de tempo. Esta constante pode ser observada em frequências entre 0,1 Hz e 0,01 Hz, e está atribuída aos processos de transferência de carga na superfície do metal. Pôde ser observado um deslocamento para menores valores de frequência, abaixo de 0,01 Hz, da constante de tempo para o sistema revestido com a resina 1, o que pode ser atribuído a um retardamento da resposta do processo corrosivo promovido pela camada de nióbio.

O diagrama de módulo de impedância, apresentado na Figura 16 mostra um aumento no valor do módulo de impedância $|Z|$ para as amostras revestidas. Segundo Wolynec [67] o aumento no valor de $|Z|$ sugere a formação de uma superfície resistente ao ataque da solução eletrolítica.

Brandolt et al [68], produziram e caracterizaram revestimentos de nióbio e nióbio-ferro 60% aplicados ao aço API 5L X70 utilizando o processo de pulverização térmica hipersônica (HVOF). A análise eletroquímica das amostras permitiu aos autores verificar um aumento no valor do módulo de impedância da mesma forma que em nossos estudos, das amostras revestidas com nióbio e nióbio-ferro. Segundo os autores o aumento do valor de $|Z|$ está relacionado ao aumento da resistência à corrosão do material e à possível passivação sofrida pelo revestimento de nióbio.

A análise dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu

verificar que a amostra que aprestou o maior valor de $|Z|$ foi a amostra revestida com a solução 1, confirmando portanto uma maior proteção promovida por este revestimento.

5.3.3 Polarização potenciodinâmica anódica e catódica

As curvas de polarização anódica e catódica, com e sem os revestimentos utilizando as soluções da etapa 1, são apresentadas nas Figuras 17 e 18.

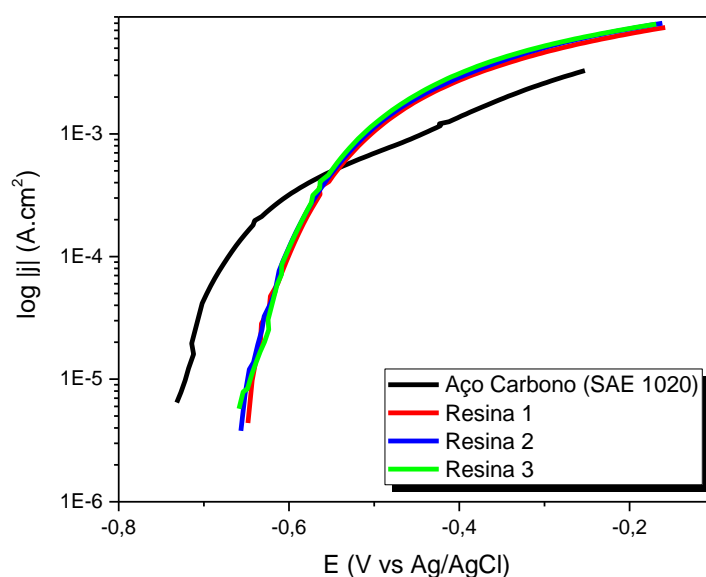


Figura 17: Curvas de polarização potenciodinamica anódica, obtidas em NaCl 0,5 mol L⁻¹ das amostras de aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 1.

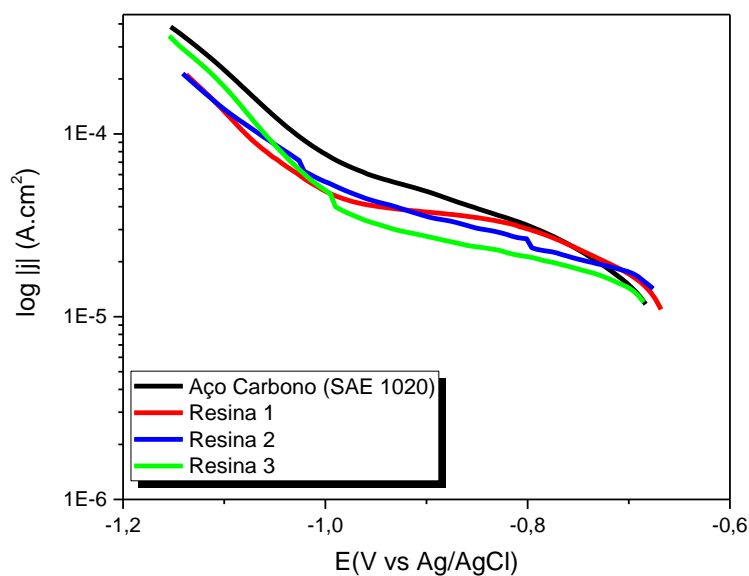


Figura 18: Curvas de polarização potenciodinamica catódica, obtidas em NaCl 0,5 mol L⁻¹ das amostras de aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 1.

Em toda a faixa de sobrepotencial estudada, foi observado comportamento tipicamente ativo para todas as amostras revestidas com as resinas testadas. Em baixas sobretensões, as densidades de corrente anódicas, para as amostras revestidas foram menores do que para o aço sem revestimento devido à proteção promovida pela camada de nióbio. O revestimento que apresentou os menores valores de densidade de corrente foi o da resina 1 seguido da resina 2 e resina 3.

Um deslocamento do potencial de corrosão, para valores mais positivos, pôde ser observado para as amostras revestidas, indicando uma maior nobreza superficial. Tal resultado está de acordo com os resultados de potencial de circuito aberto, nos quais, o mesmo deslocamento foi determinado.

Menores valores de densidade de corrente foram medidas, para as amostras revestidas, quando a polarização foi realizada no sentido catódico. Pode ser observado a presença de uma densidade de corrente limite j_L , para todas as amostras até a sobretensão limite de η_L de -1,0 V. O aparecimento de uma densidade de corrente limite está relacionado com a reação de redução de oxigênio que é controlada por processo de difusão. A diminuição de j_L na presença dos revestimentos pode estar relacionada a barreira física promovida pelas camadas de nióbio.

A partir de η_L observa-se uma variação na densidade de corrente quando comparados os sistemas. Para a resina 1 as menores taxas foram determinadas a partir de η_L sugerindo uma maior estabilidade desta camada, pois na região catódica pode haver a redução do óxido presente na superfície do eletrodo, desta forma, quanto menor a densidade de corrente maior é a estabilidade do óxido de nióbio depositado.

De acordo com a análise dos resultados eletroquímicos da etapa 1, é possível sugerir que a utilização da proporção de etileno glicol igual a 4 mol, ou seja, resina 1 apresentou os melhores resultados quanto a proteção contra corrosão. Estes resultados estão de acordo com o exposto no trabalho de Tussoini[69], que em seu estudo desenvolveu um planejamento experimental da produção de um revestimento a base de Nb_2O_5 utilizando o método *Pechini*, aplicado sobre liga de alumínio AA 3003. Uma das variáveis analisadas no estudo foi a proporção molar dos reagentes utilizados no preparo das resinas. A análise dos resultados permitiu concluir que a utilização de 4 mols de etileno glicol forneceu os revestimentos com melhores resultados eletroquímicos.

Sendo assim, na etapa 2 foi fixada a proporção de etileno glicol em 4 mols e a proporção de ácido cítrico foi variada.

5.4 Caracterização Morfológica Etapa 1

5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

As análises morfológicas e os mapeamentos eletrônicos das amostras de aço carbono revestido com as soluções da etapa 1, foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva e os resultados estão apresentados nas Figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24.

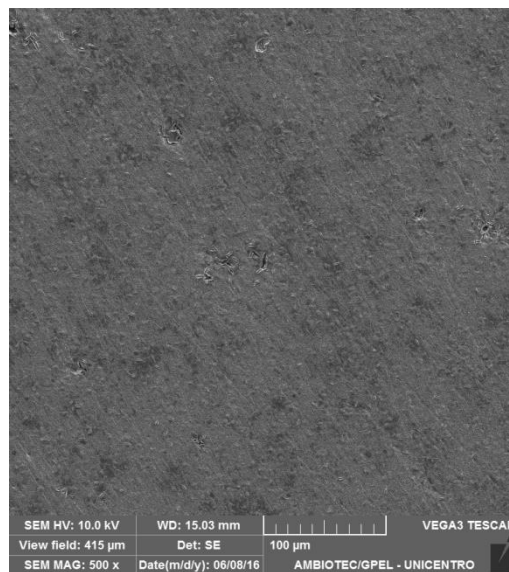


Figura 19: Micrografia obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020) revestido com a resina 1, ampliação de 500x.

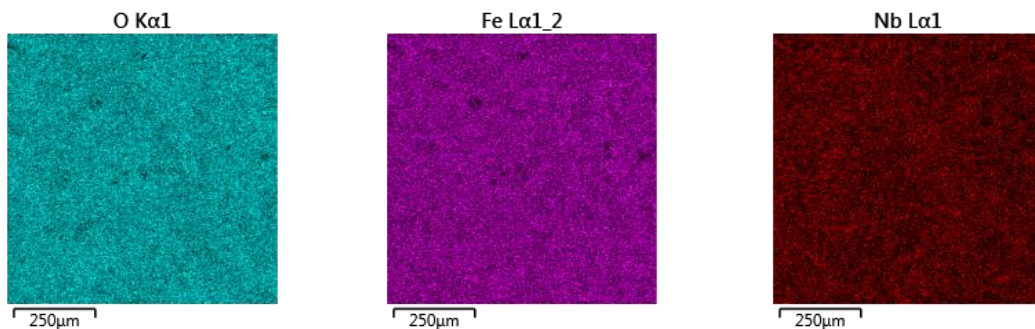


Figura 20: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 18, região azul indicando presença Oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região vermelha indicando presença de Nb.

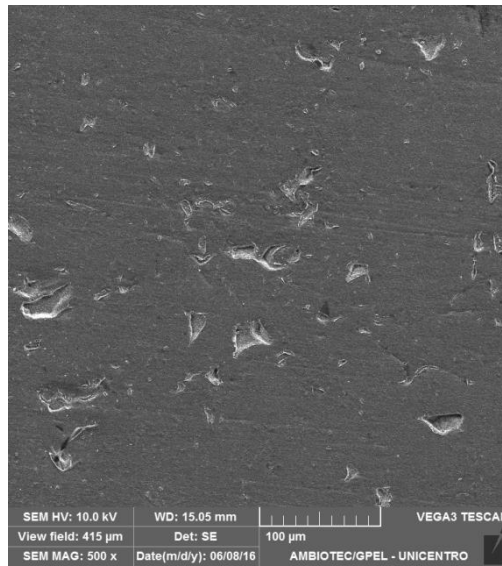


Figura 21: Micrografia obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020) revestido com a resina 2, ampliação de 500x.

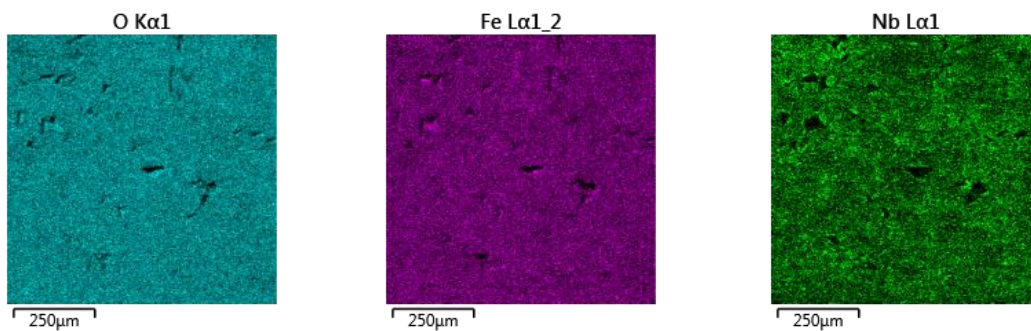


Figura 22: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 20 região azul indicando presença de oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região verde indicando presença de Nb.

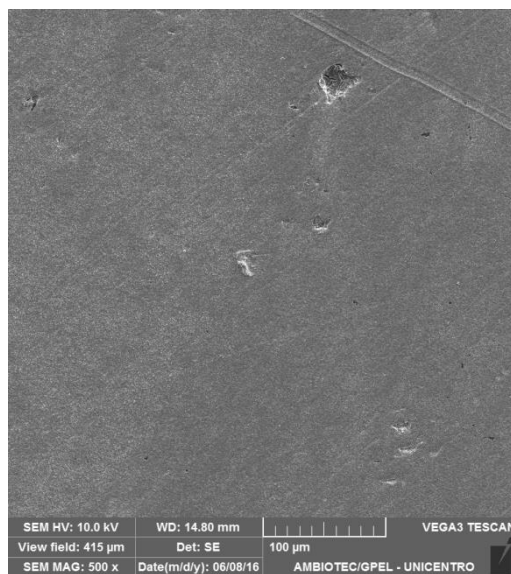


Figura 23: Micrografia obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020) revestido com a resina 3, com ampliação de 500x.

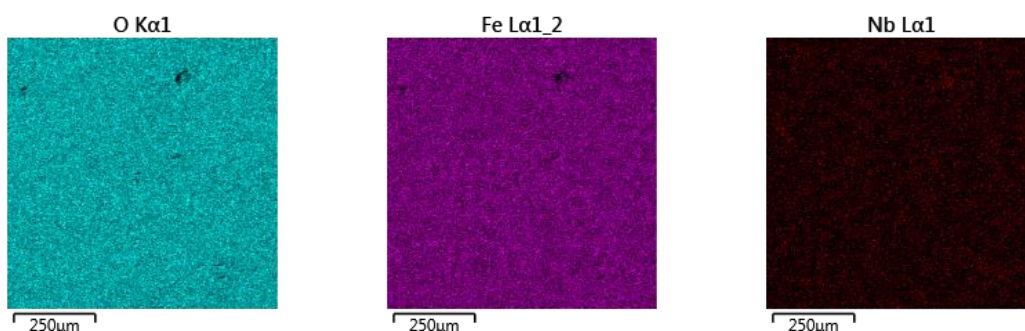


Figura 24: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 22 região azul indicando presença oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região vermelha indicando presença de Nb.

Nas micrografias da Figura 19, 21 e 23 nota-se uma mudança considerável na morfologia superficial do aço quando o mesmo foi revestido com as resinas, comparando com a micrografia do aço sem revestimento, Figura 11.

O revestimento formado com a utilização da resina 1, Figura 19, não apresentou grandes defeitos, e o mapeamento por EDS mostrou que o revestimento é homogêneo e está bem distribuído na superfície da placa. A micrografia da placa revestida com a resina 2, Figura 21, apresentou alguns defeitos e é possível verificar a presença de pequenos pontos mais claros na superfície da placa. A análise dos resultados de EDS, Figura 22, indica que estes pontos, são regiões sem a presença de revestimento. A micrografia da placa revestida com a resina 3, Figura 23, indica a presença de pontos semelhantes aos da resina 2, e os

resultados do EDS também sugerem que estas são regiões não revestidas.

A fim de verificar a composição elementar dos revestimentos produzidos, as placas com e sem revestimento foram analisadas utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Análise química elementar das placas de aço carbono (SAE 1020) com e sem revestimento.

Amostra	Elemento (% m/m)			
	Carbono	Oxigenio	Ferro	Nióbio
Aço Carbono (SAE 1020)	4,59	0	95,12	0
Aço carbono + Resina 1	2,00	21,45	66,02	10,53
Aço carbono + Resina 2	1,96	21,27	68,13	8,64
Aço Carbono + Resina 3	1,52	20,76	77,65	0,07

Verificam-se na Tabela 6 os elementos que fazem parte da composição da liga de aço carbono (SAE 1020), pode-se observar que após a cobertura do metal houve uma diminuição na quantidade dos elementos de liga, esta diminuição está relacionada à existência do revestimento na superfície do substrato.

Adicionalmente, observa-se para os sistemas revestidos a presença dos elementos nióbio, carbono e oxigênio. O elemento nióbio é justificado pela presença do complexo de nióbio na resina que é o precursor para o filme protetor de nióbio, o que também explica a presença de oxigênio. A explicação para a presença do elemento carbono reside no fato de que no momento da calcinação não há queima completa da fração orgânica da resina.

É possível ainda verificar na Tabela 6, que a quantidade de nióbio variou de maneira considerável com a variação da concentração de etileno glicol utilizada em cada resina. O substrato revestido com a resina 1 apresentou a maior porcentagem de nióbio em sua composição, e conseqüentemente os melhores resultados eletroquímicos.

Com os resultados de espectroscopia de energia dispersiva foi possível a construção de um gráfico que apresenta a variação da porcentagem de nióbio em função da variação de etileno glicol. Este gráfico está apresentado na Figura 25.

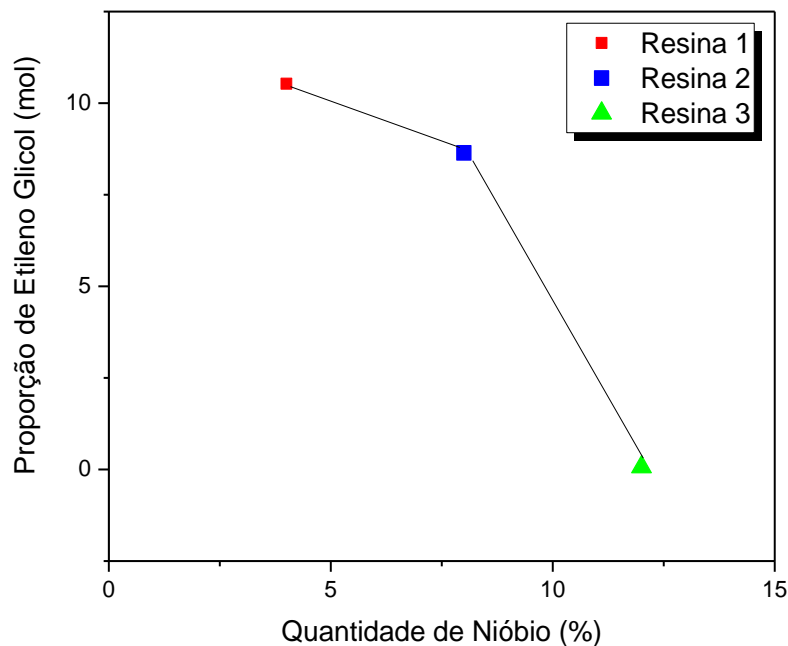


Figura 25: Gráfico da variação da porcentagem de nióbio em função da proporção de etileno glicol.

É possível verificar na Figura 25 que a porcentagem de nióbio presente no revestimento diminui com o aumento da proporção de etileno glicol. Quanto maior a quantidade de etileno glicol, menor a relação entre este reagente e o agente complexante ácido cítrico. Segundo Galceran et al. [58], uma relação molar muito pequena entre ácido cítrico e etileno glicol pode acarretar em uma precipitação dos sais do metal nióbio na resina e, portanto, não uniformidade na reação de complexação do mesmo. Fato este que, justifica a diminuição da porcentagem do metal com o aumento da quantidade de etileno glicol. Sendo assim, é possível inferir que a resina obtida com a utilização de 4 mol de etileno glicol se mostrou eficiente, indicando uma reação de complexação mais eficiente do que as obtidas com 8 e 12 mol. Os resultados obtidos estão de acordo com os estudos realizados por Rosário [70], que concluiu que filmes a base de nióbio na proporção molar ácido cítrico/etileno glicol = 1:4 apresentam os melhores resultados eletroquímicos frente à corrosão.

5.5 Ensaio de corrosão Etapa 2

5.5.1 Potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto para o aço carbono (SAE 1020) sem e com revestimento utilizando as resinas da etapa 2, são apresentadas na Figura 26.

Assim como nos ensaios de potencial de circuito aberto da etapa 1, os resultados da etapa 2 demonstram a estabilidade dos sistemas a partir de 1000 segundos de imersão. Além disso, apresentaram uma tendência inicial de deslocamento para menores valores de potencial. Após a estabilização do potencial, as curvas mostram um deslocamento do potencial para valores mais positivos para as amostras revestidas. O deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais positivos, para as amostras revestidas, indicou um aumento da nobreza superficial na seguinte ordem: resina 5 > resina 4 > resina 6.

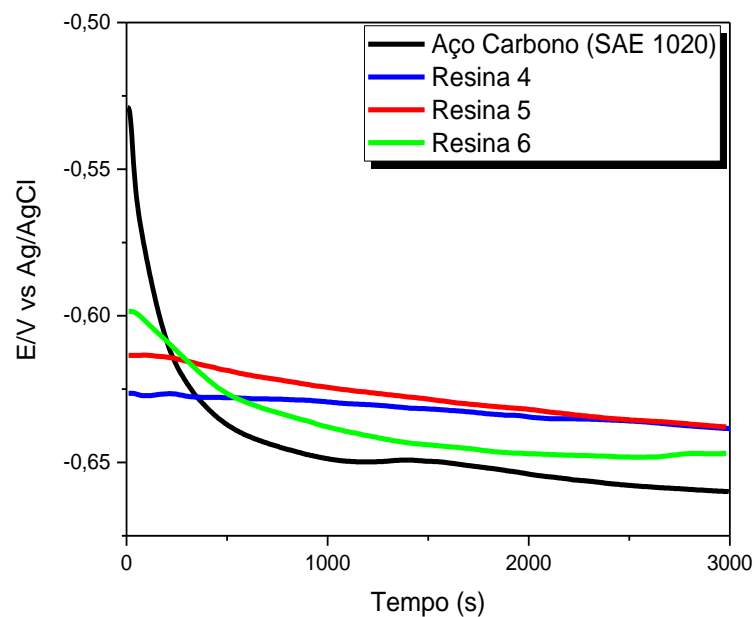


Figura 26: Curvas de variação do potencial de circuito aberto para o aço carbono (SAE 1020) sem e com o revestimento utilizando as resinas da etapa 2.

5.5.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras da etapa 2, foram realizados após a estabilização do potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,5 molL⁻¹ e são apresentados na Figura 27 na forma de diagramas de Nyquist, e de módulo de impedância na Figura 28.

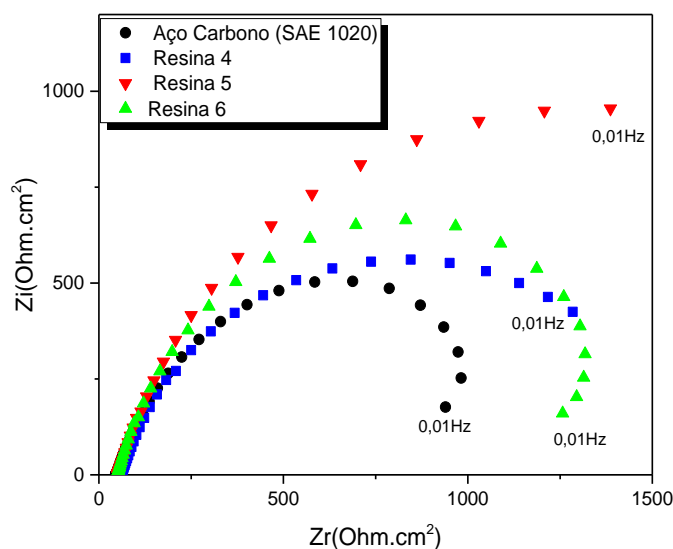


Figura 27: Diagramas de Nyquist, obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 2.

A Figura 27 mostra apenas um arco capacitivo para todas as amostras, e assim como na etapa 1, foram medidos maiores valores de impedância para as amostras revestidas. Andrade et al.[42], aplicaram camadas de nióbio sobre o aço inoxidável (AISI 304), e seus resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica se assemelharam aos obtidos no nosso estudo. Os resultados mostraram maiores valores de impedância para as amostras revestidas com Nb₂O₅, segundo os autores, sugerindo uma maior resistência à corrosão.

Os maiores valores de impedância foram observados para o material revestido com a resina 5, indicando maior resistência à corrosão para este sistema

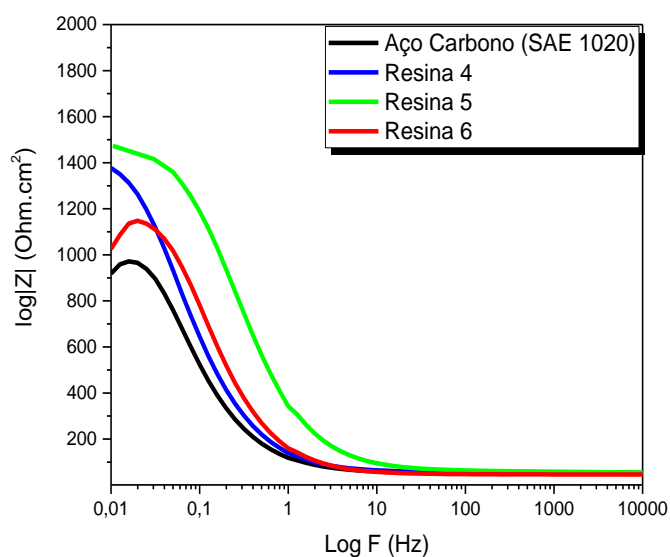


Figura 28: Diagramas de módulo de impedância, obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 2.

Os diagramas apresentados na Figura 28 mostram comportamento semelhante aos obtidos para as resinas da etapa 1. Foi verificada apenas uma constante de tempo para todos os sistemas. Para a amostra de aço carbono não revestida a constante de tempo pode ser observada em frequências da ordem de 1 Hz e também pode ser atribuída aos processos de transferência de carga na superfície do metal. Pôde ser observado um deslocamento para menores valores de frequência, da ordem de 0,01 Hz, da constante de tempo para o sistema revestido com a resina 5, resultado semelhante ao obtido para a resina 1. Este resultado é atribuído a um retardamento da resposta do processo corrosivo promovido pela camada de nióbio.

Os diagramas de módulo de impedância mostram ainda um aumento no valor do módulo de impedância $|Z|$ para as amostras revestidas. Os maiores valores de $|Z|$ foram observados para o material revestido com a resina 5, sugerindo a formação de uma superfície resistente ao ataque da solução eletrolítica.[67]. Brandolt et al.[68], também relataram um aumento no valor do módulo de impedância para suas amostras de aço API 5LX70, revestidas com nióbio. Segundo os autores, o aumento do valor do módulo de impedância sugere aumento na resistência à corrosão.

4.5.3 Polarização potenciodinâmica anódica e catódica

As curvas de polarização anódica e catódica, com e sem os revestimentos da etapa 2, são apresentadas na Figura 29 e 30, e foram obtidas em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

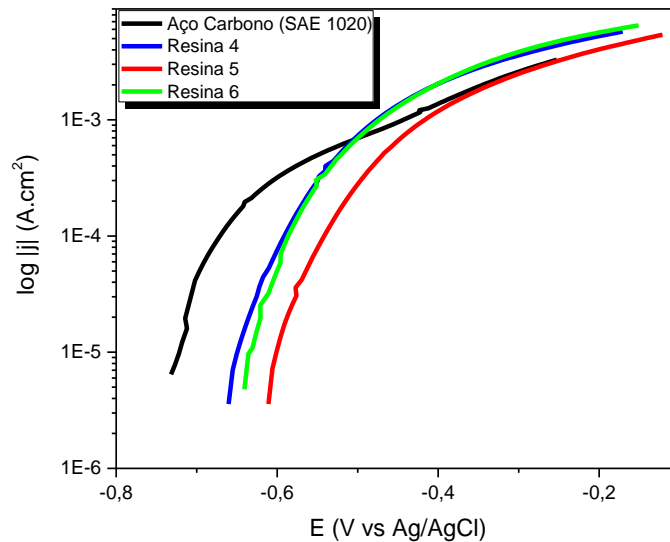


Figura 29: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, obtidas em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para as amostras de aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 2.

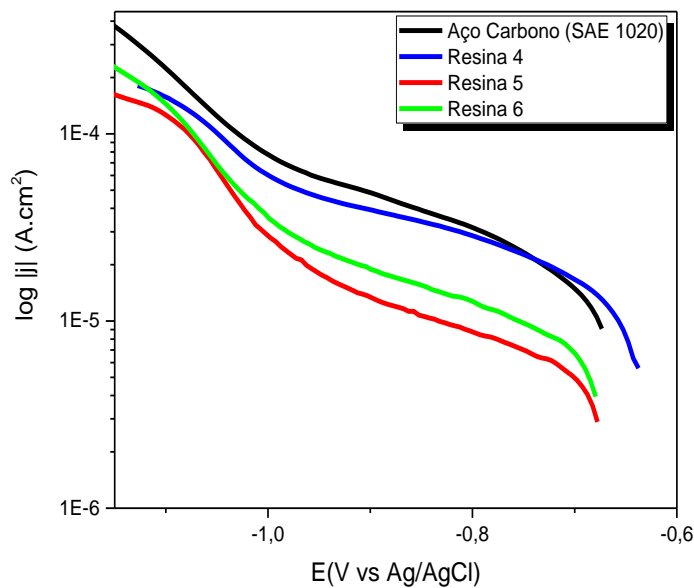


Figura 30: Curvas de polarização potenciodinâmica catódica, obtidas em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para as amostras de aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas da etapa 2.

Em toda a faixa de sobrepotencial estudada, foi observado comportamento tipicamente ativo para todas as resinas testadas, assim como na etapa 1. As densidades de corrente anódica, para as amostras revestidas foram menores do que para o aço sem revestimento, o que se deveu à proteção promovida pelo revestimento. Resultado semelhante foi obtido por Rodrigues et al [5], que avaliaram a proteção contra corrosão de aço carbono (SAE 1010), promovida por um revestimento de Nb_2O_5 . Os resultados de polarização anódica indicaram que os revestimentos produziram densidades de corrente mais baixas do que as encontradas para o substrato, indicando que aumentaram a resistência à polarização.

O revestimento que apresentou os menores valores de densidade de corrente anódica foi o fornecido com a utilização da resina 5 seguida da resina 6 por fim a resina 4.

O comportamento frente à polarização catódica da amostra não revestida e revestidas com as soluções da etapa 2 também foi avaliado. Um deslocamento do potencial de corrosão, para valores mais positivos pôde ser observado para as amostras revestidas, assim como na etapa 1. Indicando uma maior nobreza superficial. Tal resultado está de acordo com os resultados de potencial de circuito aberto, nos quais, o mesmo deslocamento foi determinado.

Menores valores de densidade de corrente catódica foram medidas, para as amostras revestidas, quando a polarização foi realizada no sentido catódico. Pode ser observado assim como para as resinas da etapa 1, a presença de uma densidade de corrente limite j_L , para todas as amostras até a sobretensão limite de η_L de -1,0 V. O aparecimento dessa densidade de corrente limite está relacionado com a reação de redução de oxigênio que é controlada por processo de difusão. A diminuição de j_L na presença dos revestimentos pode estar relacionada a barreira física promovida pelas camadas de nióbio.

A partir de η_L observa-se uma variação na densidade de corrente quando comparados os sistemas. Para a resina 5 as menores taxas foram determinadas a partir de η_L sugerindo uma maior estabilidade desta camada, pois na região catódica pode haver a redução do óxido presente na superfície do eletrodo, desta forma, quanto menor a densidade de corrente maior é a estabilidade do óxido de nióbio depositado.

De acordo com a análise eletroquímica dos resultados das resinas da etapa 2, é possível sugerir que a melhor proporção de ácido cítrico a ser utilizada é igual a 0,75 mol, uma vez que a solução 5 apresentou os melhores resultados eletroquímicos.

5.6 Caracterização Morfológica Etapa 2

5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A análise morfológica e os mapeamentos das amostras de aço carbono revestido com as soluções da etapa 2, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva e os resultados estão apresentados nas Figuras 31,32,33,34,35 e 36.

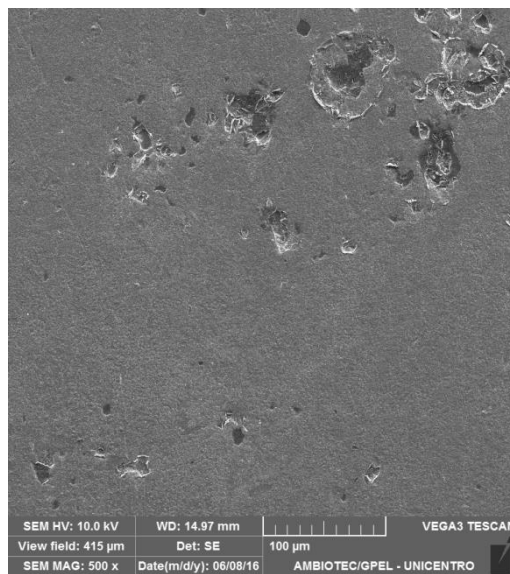


Figura 31: Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020), revestido com a resina 4, com ampliação de 500x.

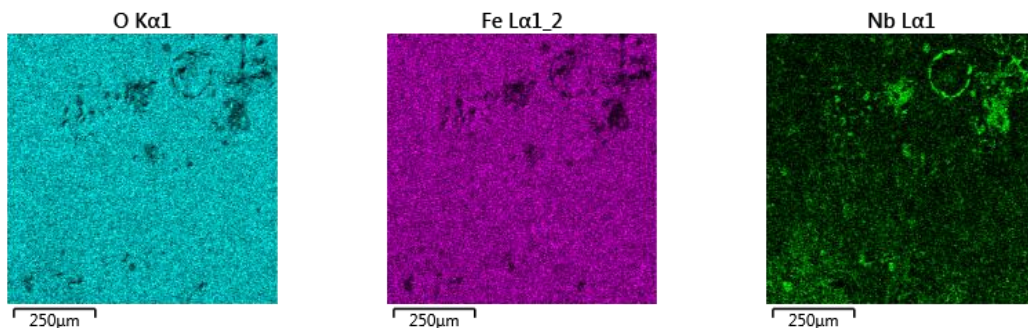


Figura 32: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 30, região azul indicando presença oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região verde indicando presença de Nb.

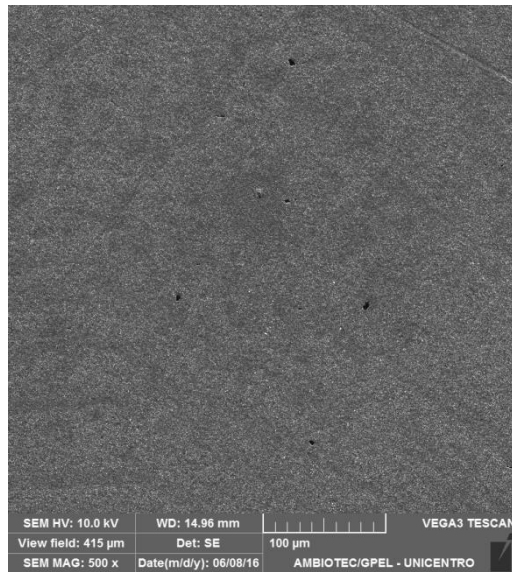


Figura 33: Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020), revestido com a resina 5, com ampliação de 500x.

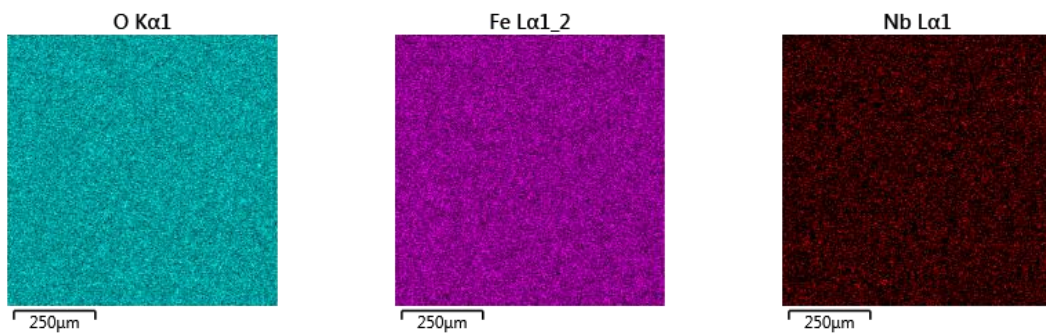


Figura 34: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 32, região azul indicando presença oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região vermelha indicando presença de Nb.

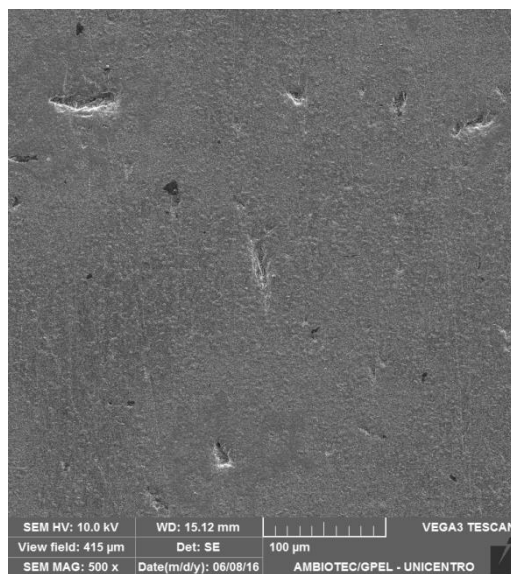


Figura 35: Micrografias, obtidas por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020), revestido com a resina 6, com ampliação de 500x.

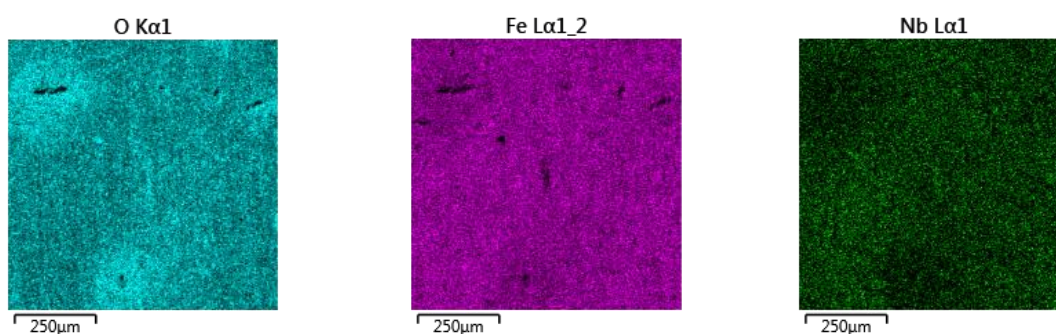


Figura 36: Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 34, região azul indicando presença oxigênio, região roxa indicando presença de ferro e região verde indicando presença de Nb.

Nas imagens apresentadas nas Figuras 31,33 e 35 , nota-se uma mudança considerável na morfologia superficial do aço quando o mesmo foi revestido com as resinas, assim como na etapa 1.

O revestimento com a resina 4, Figura 31, apresentou algumas regiões defeituosas. Foi possível verificar o escorrimento do filme e a formação de regiões não revestidas, o que pôde ser comprovado com os resultados de EDS, aonde é possível identificar as regiões não recobertas. O revestimento obtido com a resina 5, Figura 33, não apresentou regiões com grandes defeitos e os resultados de EDS mostraram que o revestimento formado é

homogêneo. A microscopia obtida para o metal recoberto com a resina 6, Figura 35, apresentou alguns defeitos semelhantes aos da resinas 2 e 3 da etapa 1. Ou seja, alguns pontos da superfície sem recobrimento.

Assim como na etapa 1, na etapa 2 a espectroscopia de energia dispersiva foi empregada para verificar a composição elementar dos revestimentos produzidos, os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Análise química elementar das placas de aço carbono (SAE 1020) com e sem revestimento utilizando as soluções da etapa 2.

Amostra	Elemento (% m/m)			
	Carbono	Oxigênio	Ferro	Nióbio
Aço Carbono (SAE 1020)	4,59	0	12	0
Aço carbono + Resina 4	1,01	21,80	72,41	4,78
Aço carbono + Resina 5	1,00	21,44	76,01	1,55
Aço Carbono + Resina 6	0,58	21,62	77,6	0,2

Verificam-se na Tabela 7 os elementos que fazem parte da composição da liga de aço carbono (SAE 1020), pode-se observar que após a cobertura do metal houve uma diminuição na quantidade dos elementos de liga assim como na etapa 1, esta diminuição está relacionada à existência do revestimento na superfície da liga.

Observa-se para os sistemas revestidos a presença dos mesmos elementos da etapa 1, sendo eles nióbio, carbono e oxigênio. O elemento nióbio é justificado pela presença do complexo de nióbio na resina que é o precursor para o filme protetor de óxido de nióbio, o que também explica a presença de oxigênio. A explicação para a presença do elemento carbono reside no fato de que no momento da calcinação não há queima completa da fração orgânica da resina.

É possível ainda verificar na Tabela 7, que a quantidade de nióbio variou de maneira considerável com a variação da concentração de ácido cítrico utilizada em cada resina. O substrato revestido com a resina 4 apresentou a maior porcentagem de nióbio em sua composição, porém, os melhores resultados eletroquímicos foram obtidos para o substrato revestido com a resina 5. Verificando-se os resultados dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, é possível verificar que houve uma distribuição irregular do nióbio na superfície da liga para a resina 4 o que pode gerar a formação de áreas catódicas (grande quantidade de Nb) e regiões anódicas (pequena

quantidade de Nb) o que diminui a resistência à corrosão. Com os resultados de espectroscopia de energia dispersiva foi possível a elaboração de um gráfico que apresenta a variação da porcentagem de nióbio em função da variação de ácido cítrico. Este gráfico está apresentado na figura abaixo:

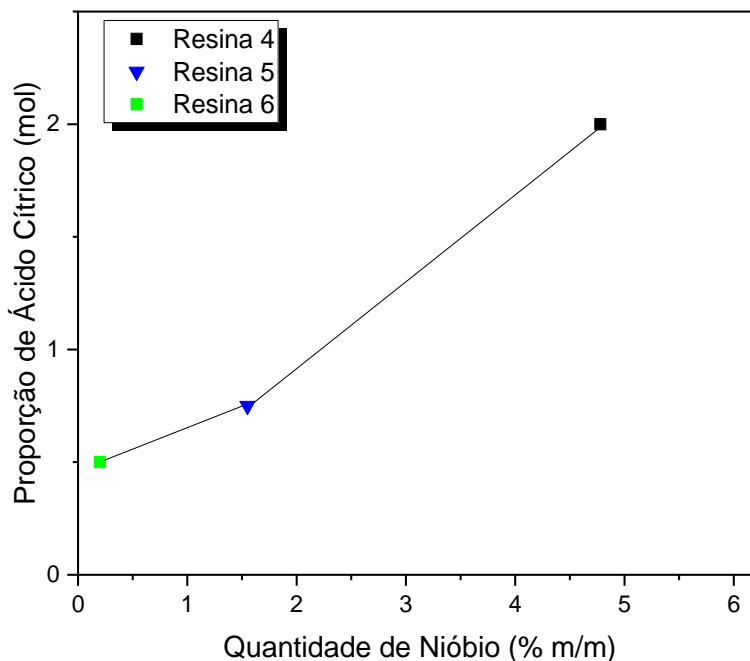


Figura 37: Gráfico da variação da porcentagem de nióbio em função da variação da proporção de ácido cítrico.

É possível verificar na Figura 37 que a porcentagem de nióbio diminui com a diminuição da quantidade de ácido cítrico presente na solução. No método *Pechini*, o ácido cítrico reage com os cátions metálicos por meio de uma reação de complexação. Sendo assim, é possível sugerir que a quanto menor a quantidade de ácido cítrico menos eficiente será esta reação de complexação e conseqüentemente menor será a quantidade de nióbio presente na resina polimérica resultante.[6,71]

5.7 Comparação dos resultados obtidos nos ensaios de corrosão da etapa 1 e 2.

A análise dos resultados obtidos em cada etapa permitiu a identificação das resinas que promoveram a formação dos melhores revestimentos. Na etapa 1 a resina que apresentou os melhores resultados eletroquímicos foi a resina 1. Na etapa 2 a resina 5 se

mostrou a mais eficiente. Sendo assim, foi possível fazer a comparação dos resultados obtidos para as duas resinas a fim de selecionar a melhor proporção de reagentes a ser utilizada.

5.7.1 Potencial de circuito aberto

A Figura 38 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto do aço carbono (SAE 1020) em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹, sem e com revestimento utilizando as resinas 1 e 5.

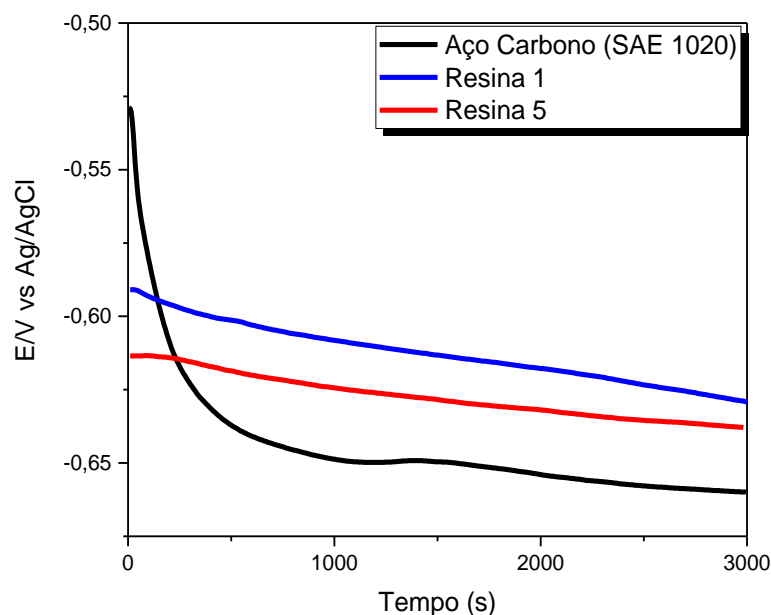


Figura 38: Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço carbono (SAE 1020) sem e com o revestimento utilizando as resinas 1 e 5.

A comparação dos resultados para as melhores resinas de cada etapa, permite sugerir que ambas as resinas mostram uma tendência de deslocamento do potencial para valores mais positivos. A resina 1 porém, apresentou o maior valor de potencial o que sugere que o revestimento produzido utilizando esta resina promoveu um maior aumento da nobreza superficial do metal.

5.7.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 39 mostra os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono sem revestimento e revestido com a resina 1 e 5. Os maiores valores de impedância foram observados para o material revestido com a resina 1, indicando maior

resistência à corrosão para este sistema.

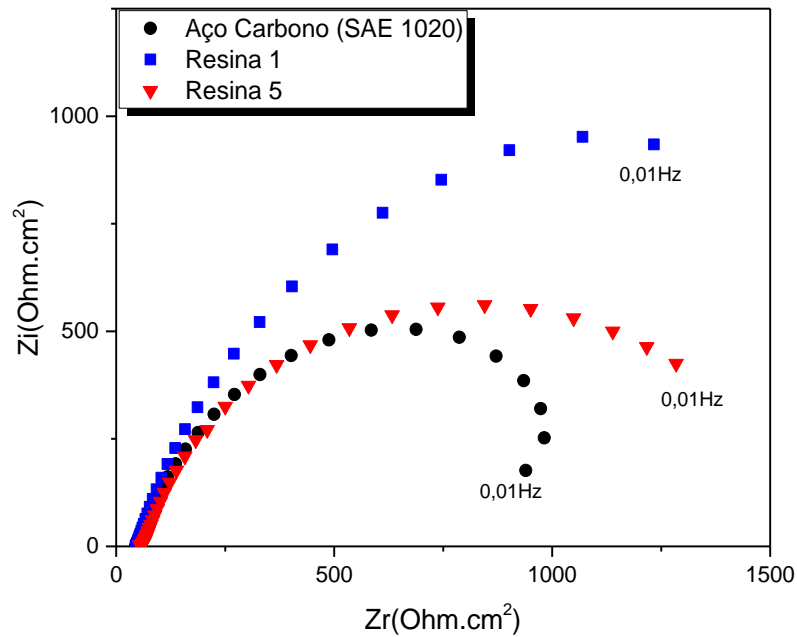


Figura 39: Diagramas de Nyquist, obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas 1 e 5.

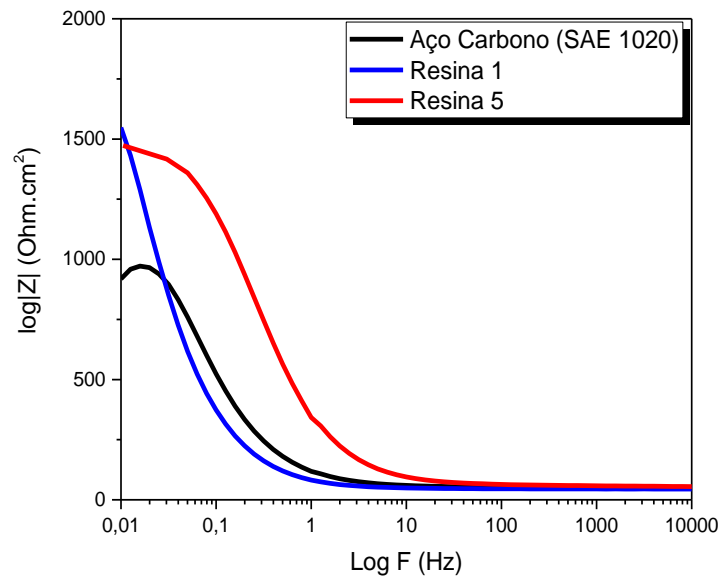


Figura 40: Diagramas de módulo de impedância, obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para o aço carbono (SAE 1020) não revestido e revestido com as resinas 1 e 5.

Os diagramas de módulo de impedância, apresentados na Figura 40 mostram um aumento no valor do módulo de impedância $|Z|$ para as duas amostras, porém, a solução 1

apresentou o maior valor de $|Z|$. Castillejo *et al* [7], atribuem o aumento do valor de $|Z|$ aos óxidos de nióbo formados durante o processo de calcinação. A presença destes óxidos nos revestimentos formados pode ser confirmada com os resultados da técnica de difração de raios X que serão apresentados a seguir.

Pôde ser observado um deslocamento para menores valores de frequência, para ambas as amostras porém a resina 1 apresentou menor valor de frequência. Indicando maior retardamento da resposta do processo corrosivo promovido pela camada de nióbio da resina 1.

5.7.3 Polarização anódica e catódica

A Figura 41 apresenta as curvas de polarização catódica e anódica das amostras sem revestimento e revestidas com a resina 1 e 5, obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

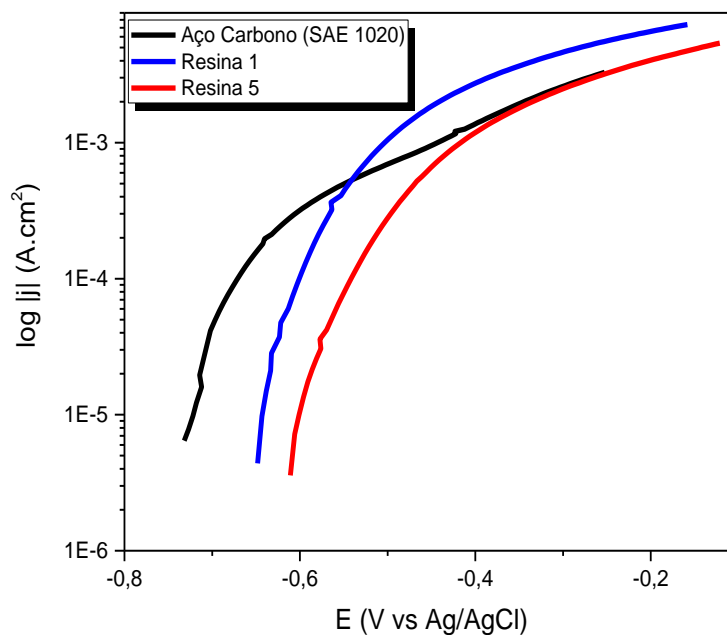


Figura 41: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica, obtidas em NaCl 0,5mol L⁻¹ das amostras de aço carbono (1020) não revestido e revestido com as resinas 1 e 5.

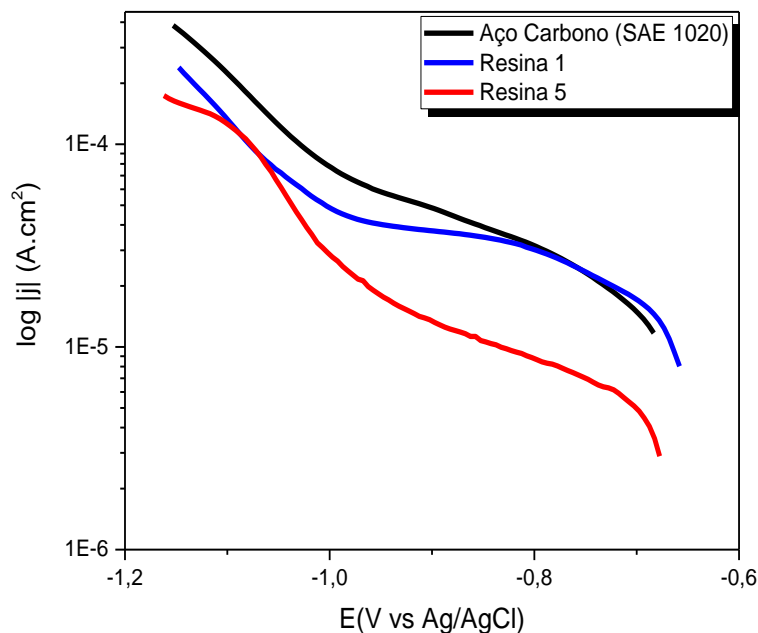


Figura 42: Curvas de polarização potenciodinâmica catódica, obtidas em NaCl $0,5\text{mol L}^{-1}$ das amostras de aço carbono (1020) não revestido e revestido com as resinas 1 e 5.

Como discutido anteriormente, um deslocamento do potencial de corrosão, para valores mais positivos pode ser observado para as amostras revestidas tanto com a resina 1 quanto com a resina 5, indicando uma maior nobreza superficial obtida com os revestimentos. Tal resultado está de acordo com os resultados de potencial de circuito aberto, nos quais, o mesmo deslocamento foi determinado.

As densidades de corrente anódicas foram menores para ambas as amostras do que para o aço carbono (SAE 1020) não revestido, sugerindo uma proteção promovida por ambos os revestimentos. A menor densidade de corrente porém, foi obtida para o substrato revestido com a resina 5.

A avaliação do comportamento frente a polarização catódica de ambas as amostras permitiu verificar um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, sugerindo maior nobreza superficial promovida pelos revestimentos.

A partir de η_L observa-se uma variação na densidade de corrente quando se compara os sistemas. Para a resina 5 foram determinadas menores valores da densidade de corrente sugerindo, maior estabilidade deste revestimento considerando que na região catódica pode haver redução do óxido presente na superfície do eletrodo.

Os resultados de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica colaboram entre si e sugerem melhor proteção promovida pelo revestimento

utilizando a resina 1. Estas técnicas de caracterização são porém, técnicas estacionárias ou seja, não há perturbação das propriedades do eletrodo.[67]

Os resultados obtidos utilizando as polarizações potenciodinâmica anódica e catódica, divergem dos resultados de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica e sugerem, que, a resina 5 promoveu melhor proteção contra a corrosão do material.

5.8 Comparação das microscopias eletrônicas de varredura

A fim de compreender as diferenças obtidas nas respostas eletroquímicas, foi realizado um novo ensaio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva das amostras revestidas com as resinas 1 e 5 com ampliação de 5000 vezes. As micrografias e respectivos EDS são apresentados nas Figuras 43 e 44.

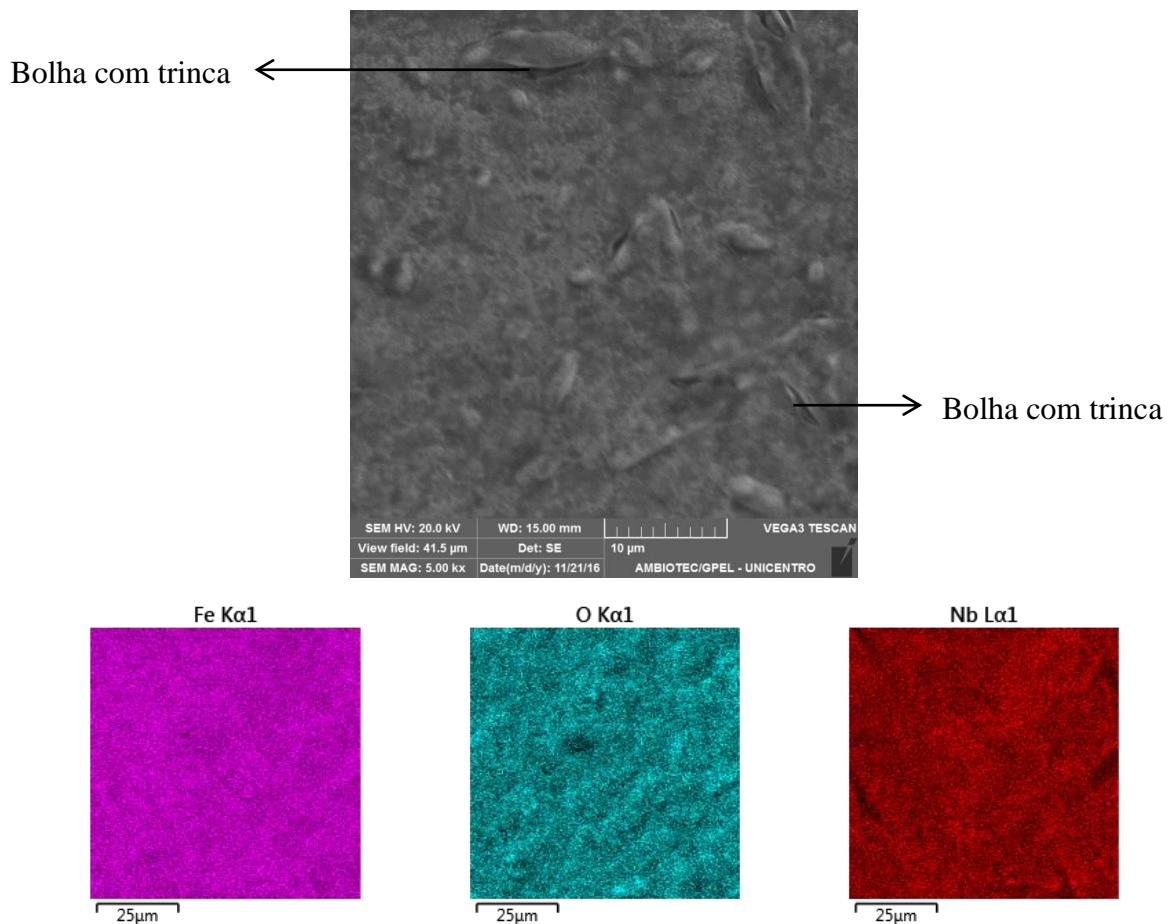


Figura 43: Micrografia e EDS, obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020), revestido com a resina 1, com ampliação de 5000x.

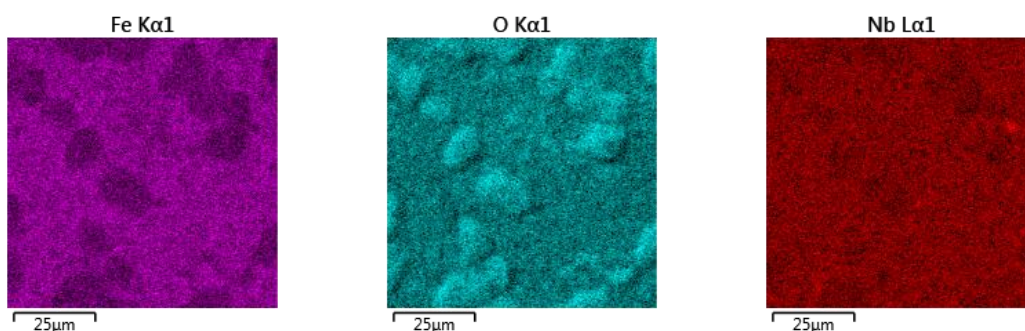
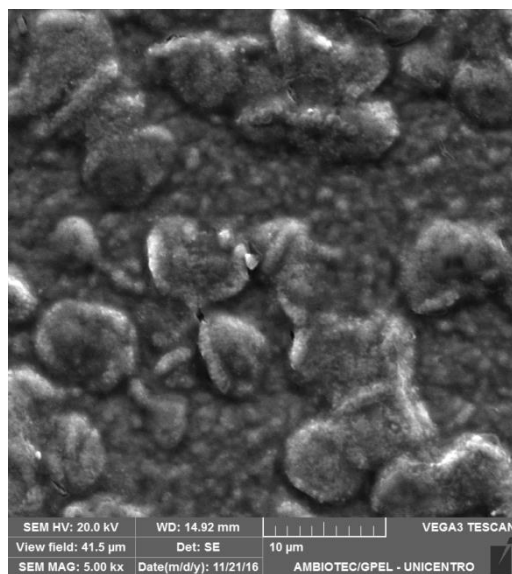


Figura 44: Micrografia e EDS, obtida por MEV, da superfície do aço carbono (SAE 1020), revestido com a resina 5, com ampliação de 5000x.

A análise das micrografias das Figuras 43 e 44, permite verificar que os revestimentos formados com as resinas 1 e 5 apresentam estrutura de partículas esféricas aglomeradas. Estrutura semelhante foi obtida nos trabalhos de Brandold et al.[68] e Andrade et al. [42] e Tussolini et al. [13].

Além disso, foi possível verificar que o revestimento obtido com a solução 1, Figura 43, apresentou a formação de pequenos defeitos semelhantes à bolhas com pequenas trincas, apesar de ser homogêneo além de apresentar partículas pequenas. Diferentemente, o revestimento obtido com a resina 5, Figura 44, apresentou partículas maiores, com bolhas porém, sem trincas. Segundo Rosário [59], como o método dos precursores poliméricos é caracterizado pela formação de uma rede polimérica contendo os precursores metálicos distribuídos homogeneamente, as características do polímero são fortemente dependentes da relação molar entre os reagentes. Sendo assim, alterações na razão molar produzem alterações na conformação da rede polimérica, determinando, alterações na cinética de decomposição

térmica. Nesse sentido, a variação na razão molar entre ácido cítrico e etileno glicol, leva à formação revestimentos com diferentes características morfológicas e microestruturais. O que justifica a diferença na estrutura dos revestimentos.

Analisando os resultados obtidos e comparando-se as micrografias da resina 1 e 5, é possível sugerir que com o surgimento das trincas com a utilização da resina 1 parte do substrato metálico ficou desprotegida do filme de nióbio, tornando-se assim mais suscetível à corrosão, fato este que justifica os resultados de polarização.[13]

5.8 Caracterização do revestimento DRX

A fim de analisar os pós obtidos da resina 1 e 5, e confirmar a presença dos óxidos de nióbio nos revestimentos formados, foi realizada a análise das mesmas por difração de raios X. Os difratogramas são apresentados nas Figuras 45, 46,47 ,48 e 49.

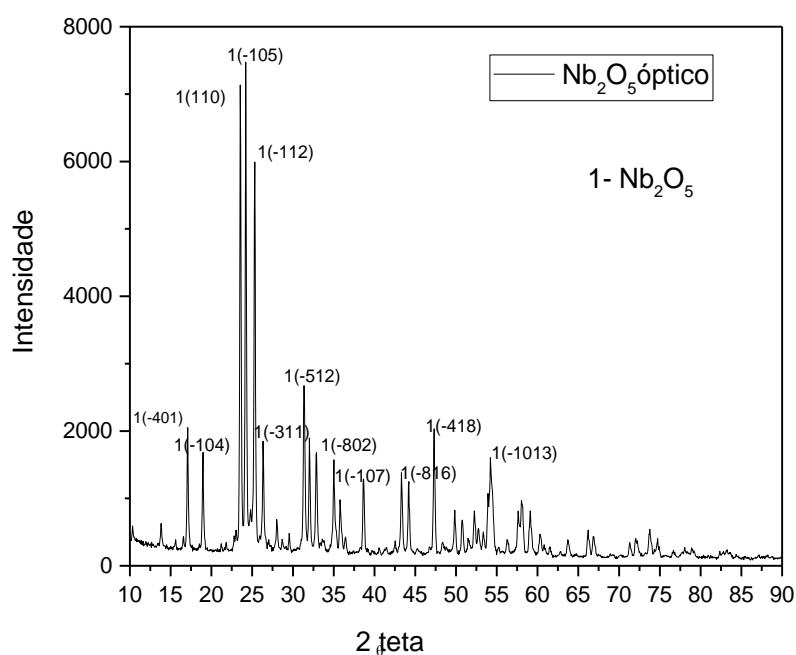


Figura 45: Difratograma de raios X obtidos para o Nb_2O_5 utilizando a ficha PDF 00-030-0871.

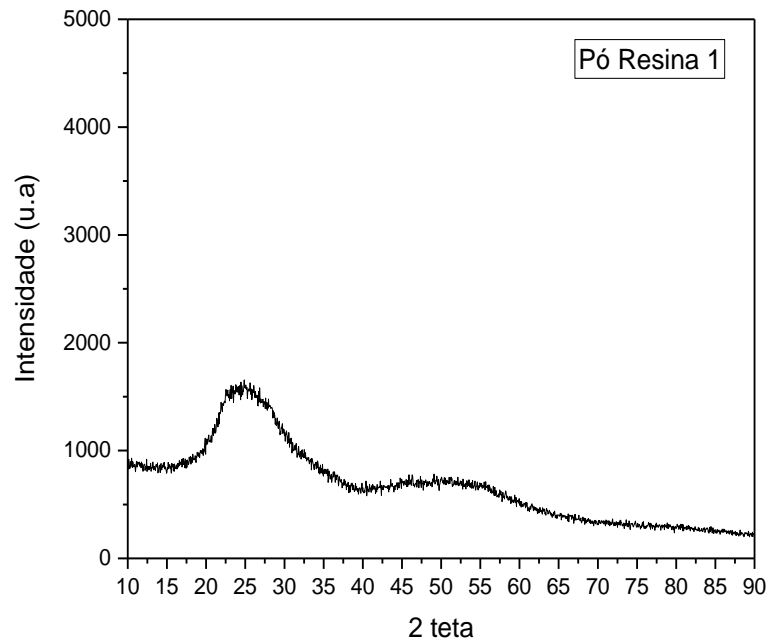


Figura 46: Difratoograma de raios X para o pó da resina 1.

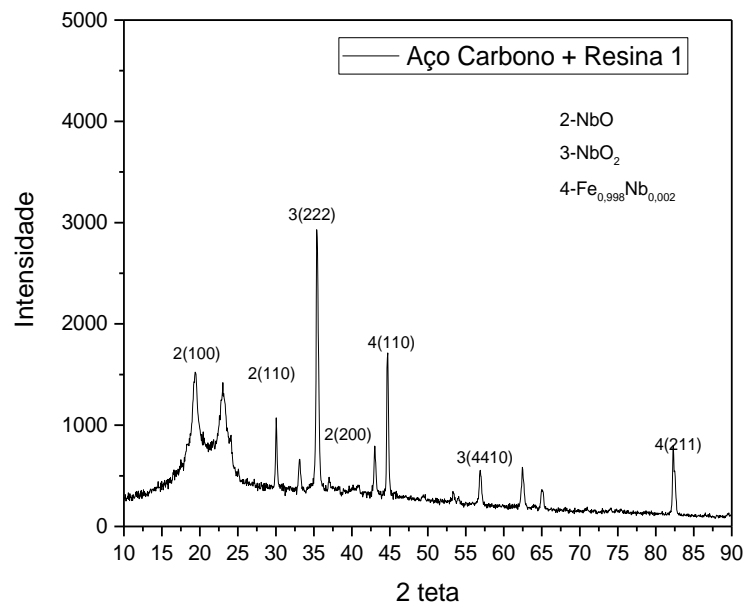


Figura 47: Difratoograma de raios X para o aço carbono (SAE 1020) com o revestimento de nióbio da resina 1, utilizando as fichas PDF 01-074-5837, PDF 01-74-2387, PDF 00-047-1697 e PDF 01-084-1552.

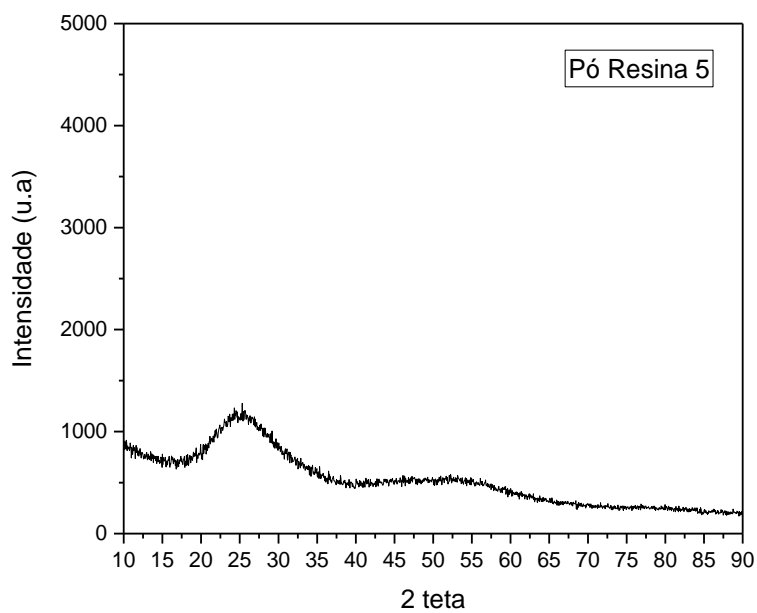


Figura 48: Difratoograma de raios X para o pó da resina 5.

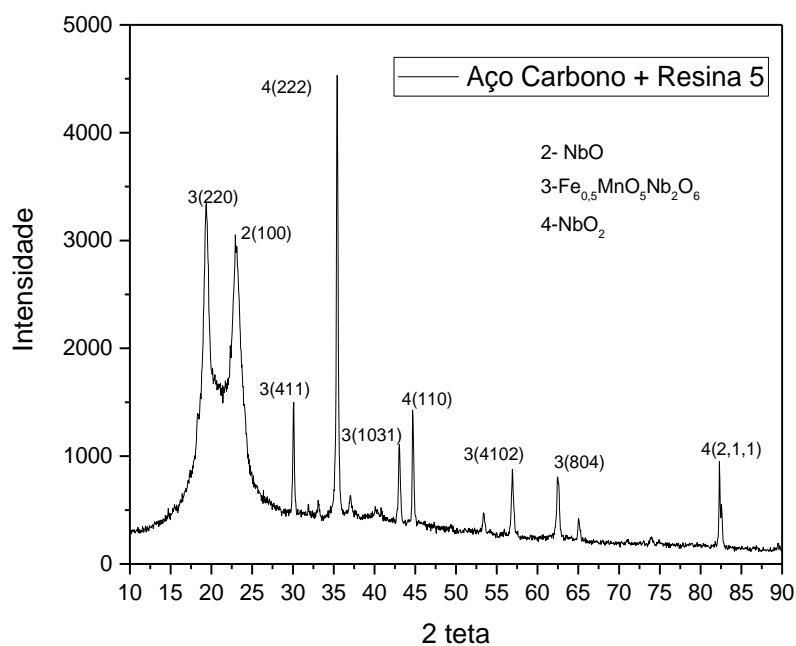


Figura 49: Difratoograma de raios X o aço carbono (SAE 1020) com o revestimento de nióbio da resina 5, utilizando as fichas PDF 01-074-5837, PDF 01-74-2387, PDF 00-047-1697 e PDF 01-084-1552.

O difratograma da Figura 45 foi utilizado como base para a avaliação e interpretação

dos resultados posteriores.

A análise dos difratogramas de raios X das Figuras 46 e 48, permite verificar que os pós formados pelas resinas 1 e 5 apresentam estrutura amorfa. Porém, quando a resina é aplicada sobre o aço carbono (SAE 1020), faz-se possível a identificação de picos característicos de óxidos de nióbio. Na Figura 47 verifica-se que os niobatos, obtidos, apresentaram as fases 2-NbO, 3-NbO₂, e 4-Fe_{0,998}Nb_{0,002}. Em adição a estes resultados, pôde ser observado que o pico mais intenso está relacionado à fase NbO₂. Tal resultado indica que esta fase possui maior cristalinidade.

O difratograma da Figura 49, ou seja, da resina 5, apresenta características semelhantes aos da resina 1. É possível verificar a presença nos niobatos nas fases 2-NbO, 3-NbO₂, e 4-Fe_{0,998}Nb_{0,002}. A principal diferença entre os difratogramas da resina 1 e da resina 5 são as intensidades dos picos. É notório que a resina 5 apresentou picos de maior intensidade para NbO₂ e NbO. Considerando que os óxidos de nióbio são extremamente estáveis frente à corrosão, os resultados de polarização podem estar relacionados a presença destes óxidos na resina 5.[6]

5.9 Espessura do filme formado

A espessura do revestimento formado foi avaliada utilizando a microscopia eletrônica de varredura. Os resultados são apresentados na Figura 50.

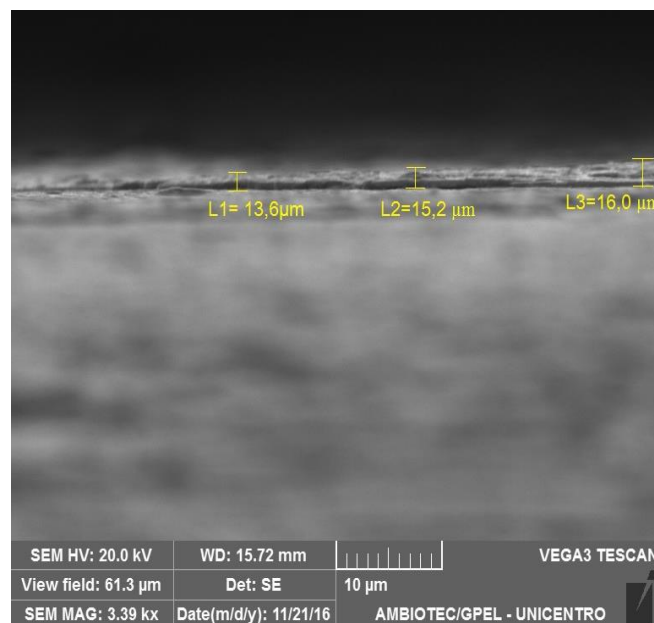


Figura 50: Micrografia da seção transversal do aço carbono (SAE 1020) revestido

É possível notar na Figura 50 que o revestimento formado possui uma espessura igual a $14,93 \mu\text{m} \pm 0,997\mu\text{m}$. Esses valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura para revestimentos de nióbio. Tussolini et al. [13] mediram a espessura dos revestimentos a base de nióbio, produzidos pelo método Pechini, e encontraram valores iguais a $20\mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$. Castillejo et al.[7] também mediram a espessura de seus revestimentos à base de nióbio e os resultados encontrados foram semelhantes, $15 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$.

6. CONCLUSÕES

- Os resultados eletroquímicos demonstraram que a camada de nióbio protege o aço carbono (SAE 1020), pois potenciais mais positivos, impedâncias maiores e menores densidades de corrente foram obtidos para os sistemas revestidos.
- Os resultados de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica indicam melhores resultados para o substrato revestido com a resina 1.
- Os resultados de polarização indicam que os revestimento formados pela resina 5 foi mais eficiente. A análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou que a resina 5 forneceu um revestimento mais homogêneo e menos defeituoso, o que justifica esses resultados.
- Os resultados de difração de raios X indicaram a presença de NbO_2 e NbO para ambas as resinas. A resina 5 apresentou picos mais intensos para esses óxidos o que justifica sua maior resistência a corrosão.
- Os resultados de microscopia eletrônica de varredura indicam a formação de revestimentos com pouca incidência de defeitos como trincas e bolhas.
- Os resultados de espectroscopia de energia dispersiva indicam que os revestimentos formados são homogêneos.
- Os resultados sugerem que o revestimento de nióbio pode ser utilizado para proteção da corrosão do aço carbono (SAE 1020).

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- (1) Estudar utilizando a técnica de termogravimetria a influência da temperatura de queima na obtenção dos revestimentos;
- (2) Estudar a influência do número de camadas no comportamento eletroquímico e na morfologia dos revestimentos formados;
- (3) Aplicar outras técnicas de deposição dos revestimentos, como dip e spin coating, e estudar sua influência na formação dos mesmos;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gentil, V. **Corrosão. 3 Edição. Rio de Janeiro, Editora LTC.** 1996.
2. Viomar, A.; Vanjura, B.; Grassi, M.; Oliveira, M.D.F.; Rodrigues, P.R.P. Aperfeiçoamento do processo de tratamento de superfície do aço carbono. **Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície**, p. 205–213, 2004.
3. Annies, V.; Costa, I.; Terada, M.; Rodrigues, P.R.P.; Banczek, E.P. Study of Benzotriazole as Addictive for Carbon Steel Phosphating. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 5, p. 279–298, 2010.
4. Oliveira, M.F.; Santana, H. Estudo comparativo da fosfatização inorgânica e orgânica do aço carbono 1008 quanto à resistência a corrosão. **Revista Materia**, v. 18, p. 1395–1409, 2013.
5. Rodrigues, P.R.P.; Terada, M.; Junior, O.R.A.; Lopes, A.C.; Costa, I.; Banczek, E.P. Niobium pentoxide coating replacing zinc phosphate coating. **Revista Materia**, v. 19, n. 2, p. 105–116, 2014.
6. Lopes, O.F.; Mendonça, V.R. De; Silva, F.B.F.; Paris, E.C.; Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.
7. Castillejo, F.E.; Marulanda, D.M.; Olaya, J.J.; Alfonso, J.E. Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD. **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 104–111, 2014.
8. Banczek, E.P.; Terada, M.; Rodrigues, P.R.P.; Costa, I. Effects of niobium ammonium oxalate and benzotriazole on the corrosion resistance of zinc phosphate layer. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 11, p. 3572–3583, 2013.
9. Antunes Reis, O.; Viomar, A.; Schlindwein, C.; Rodrigues, P.R.P.; Banczek, E.D.P. O uso de precursores poliméricos para a obtenção de pré-tratamento contendo nióbio. **EBRATS**, p. 23–31, 2015.
10. Rincon.A, Orjuela.G, R.; Olaya, J.J. Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, p. 667–675, 2014.
11. Terezo, A.J.; Pereira, E.C. Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO₂-Nb₂O₅ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 25-26, p. 4351–4358, 2000.
12. Freitas, R.G.; Oliveira, R.T.S.; Santos, M.C.; Bulhões, L.O.S.; Pereira, E.C. Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method. **Materials Letters**, v. 60, n. 15, p. 1906–

1910, 2006.

13. Tussolini, M.; Ichikawa, T.; Gallina, A.L.; Viomar, A.; Antunes, A.C.; Cunha, M.T.; Banczek, E.P.; Rodrigues, P.R.P.; Realeza, C.; Uvaranas, C. Planejamento experimental no estudo eletroquímico de camadas de óxido de nióbio em liga de alumínio 3003 (Experimental design for electrochemistry study of niobium oxide layers in 3003 aluminum alloy). **Cerâmica**, v. 60, p. 417–424, 2014.

14. Bernardi, M.I.B.; Soledade, L.E.; Santos, I.A.; Leite, E.R.; Longo, E.; Varela, J.A. Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the Pechini method. **Thin Solid Films**, v. 405, p. 228–233, 2002.

15. Costa, M.; Lira, H. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini Effect of calcination temperature on the structural characteristics and morphology of aluminas synthesized by the. **Revista Materia**, v. 19, p. 171–182, 2014.

16. Souza, Augusto, S. De **Composição química dos aços**. 1989.

17. Silva, M.V.F.; Pereira, M.C.; Codaro, E.N. Corrosão do aço carbono: Uma abordagem do cotidiano no ensino de química. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 293–296, 2015.

18. Nunes, L. de P. **Fundamentos de Resistência à corrosão**. 2007.

19. Merçon, F.; Guimarães, P.I.C.; Mainier, F.B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, v. 4, n. 19, p. 11–14, 2004.

20. MARANGON, D. Os danos da corrosão na economia. **Jornal do Comércio**, v. 1, n. 7 de junho, p. 3, 2008.

21. Gomes, A.C.T. Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com $NaHCO_3$ e CO_2 . Dissertação de Mestrado. **Universidade Federal do Paraná**, p. 1–137, 2005.

22. PANNONI, F.D. Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio. **Coletânea do uso do aço**, v. 4, p. 1–100, 2015.

23. Pannoni, F.D. Princípios da Galvanização a Fogo. **Research Gate**, p. 38, 2016.

24. Robin, A.L.M. Apostila de Degradação e Proteção de Materiais. **Escola de Engenharia de Lorena -USP**, p. 1–84,

25. LUMEGAL. Manual de Zincagem por imersão a quente. **Manuais -Lumegal -Indústria e Comércio.**,

26. Ramanathan.V.L **Corrosão e seu Controle**. 1995.

27. Banczek, E.D.P. Desenvolvimento e caracterização de camadas de fosfato e zinco/níquel e zinco/nióbio. Tese de Doutorado. **Universidade de São Paulo**, 2008.

28. Banczek, E.P.; Rodrigues, P.R.P.; Costa, I. Investigation on the effect of benzotriazole on the phosphating of carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3701–3708, 2006.
29. Yamaguti, R.C. de L. Avaliação de alternativas ao uso de níquel e cromatos no processo de fosfatização tricatiônico aplicado ao aço carbono. Tese de Doutorado. **Universidade de São Paulo**, 2012.
30. Souza, F.D.R.; Lucianno, F.; Guerra, W. Nióbio. **Química Nova na Escola**, v. 35, p. 68–69, 2013.
31. Martins, V.M. A importância do nióbio nas propriedades do aço. **Sinergia**, v. 14, n. 3, p. 191–196, 2013.
32. Lee, J.D. **Química Inorgânica não tão consisa**. 1975.
33. Alves, R.A.; Coutinho, A. dos R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106–112, 2015.
34. Júnior, R.F.P. Nióbio sumário mineral. **USGS Mineral Commodity Summaries**, n. 31, p. 1–2, 2014.
35. Arbuzov, M.P.; Chuprina, V.G. The Oxidation of niobium and the structure of niobium oxides. **Izvestya VUZ.Fízika**, v. 2, p. 87–89, 1965.
36. Roberge, P.R.; Pierre, R. **Handbook of Corrosion Engineering Library of Congress Cataloging-in-Publication Data**. 1999.
37. Pauline, S.A.; Rajendran, N. Effect of Sr on the bioactivity and corrosion resistance of nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 36, n. 1, p. 194–205, 2014.
38. Ramírez, G.; Rodil, S.E.; Arzate, H.; Muhl, S.; Olaya, J.J. Niobium based coatings for dental implants. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2555–2559, 2011.
39. Olivares-navarrete, R.; Olaya, J.J.; Ramírez, C. Biocompatibility of Niobium Coatings. **Coatings**, p. 72–87, 2011.
40. Vatauvuk, J.; Villar, C.A. Ferro fundido nodular com nióbio para aumento da resistência ao desgaste de anéis de pistão de motores de combustão interna. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v. 3, p. 71–85, 2003.
41. Lima, O.J. De; Nassar, E.J. Testes de biocompatibilidade , aplicação e obtenção de novos materiais a partir do Nióbio . **25 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, v. 1, p. 2–3,
42. Andrade, J.K.; Galli, A.; Berbel, L.; Grassi, M.; Tussolini, M. Aplicação e caracterização de camada de nióbio para a proteção contra corrosão do aço inoxidável AISI 304.

43. Fernandes, F.A.P.; Gallego, J.; Picon, C.A.; Tremiliosi Filho, G.; Casteletti, L.C. Wear and corrosion of niobium carbide coated AISI 52100 bearing steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 279, p. 112–117, 2015.
44. Batista, D.P. Dispositivos semicondutores a partir de óxidos de estanho e zinco. Tese de Doutorado. **Universidade de São Paulo**, 2008.
45. Viomar, A.; Maia, G.A.R.; Scremin, F.R.; Khalil, N.M.; Cunha, M.T.; Antunes, A.C.; Rodrigues, P.R.P. Influence of Obtaining Method of Nb₂O₅ Particles Used in Dye Sensitized Solar Cells Consisting of TiO₂ / Nb₂O₅. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, 2016.
46. Mayrinck, C.; Raphael, E.; Ferrari, J.L.; Schiavon, M.A. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.
47. Tagliaferro, G.V.; Silva, M.L.C.P. Da; Silva, G.L.J.P. Da Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 250–254, 2005.
48. Rangel, J.H.G.; Santos, H.C.C. dos; Oliveira, M.M.; Longo, E. Síntese e Caracterização Estrutural de SnO₂ Dopado com Ni. **Holos**, v. 4, p. 112, 2011.
49. Rezende, C.C. Síntese e caracterização de compósitos de nióbio e ferro: testes como catalisadores na decomposição de azul de metileno. Dissertação de Mestrado. **Universidade Federal de Lavras**, 2012.
50. Florentino, A.D.O. Processo sol-gel: Aspectos Físico-Químicos. **Química Nova**, p. 56–61, 1993.
51. Santilli, V.C.; Sandra, H.P.; Renato, S.H. O processo Sol Gel uma visao fisico quimica. **Química Nova**, v. 2, p. 171–180, 1995.
52. Racheva, T.M.; Critchlow, G.W. SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process. **Thin Solid Films**, v. 292, p. 299–302, 1997.
53. Alfaya, A.A.S.; Kubota, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002.
54. Norouzi, M.; Afrasiabi Garekani, A. Corrosion protection by zirconia-based thin films deposited by a sol-gel spin coating method. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2857–2861, 2014.
55. Nassar, E.J.; Gonçalves, R.R.; Messaddeq, Y.; Química, I. De; Paulista, U.E.; Sp, A. Filmes de titânio-silício preparados por spin e dip-coating. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 674–677, 2003.
56. Avellaneda, C.; Aegerter, M.; Pawlicka, A. Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com

- propriedades eletrocrômicas. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 365–367, 1998.
57. Pauline, S.A.; Rajendran, N. Effect of Sr on the bioactivity and corrosion resistance of nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 36, n. 1, p. 194–205, 2014.
58. Galceran, M.; Pujol, M.C. Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline $KRE(WO_4)_2$ (RE = Gd and Yb). **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 79–88, 2007.
59. Rosario, A. V.; Pereira, E.C. The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb₂O₅ film properties prepared by the Pechini Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 233–240, 2006.
60. Raba, A.M.; Joya, M.R.; Santander, N. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders : A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**, p. 1–7, 2016.
61. Daisy A. Bayot, M.D. Precursors Routes for the Preparation of Nb-Based Multimetallic Oxides. **Progress in Solid State Chemistry Research**, p. 117–164, 2007.
62. Pereira, A.T.; Oliveira, K.A. de; Monteiro, R. de S. Processo de produção de oxalato amoniacal de nióbio, oxalato amoniacal de nióbio e uso do mesmo. **PI 0403891-6A**, p. 24, 2004.
63. Cena, C.R.; Torsoni, G.B.; Freitas, G.Q.. Synthesis of LiNbO₃ thin films by using niobium oxalate. **Revista Materia**, v. 21, p. 623–631, 2016.
64. Antônio, L.; Jazbinsek, R.; Lima, R.C. De; Costa, I. Estudo Comparativo de Fosfato Tricatiônico substituindo Ni por Nb. **Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície**, p. 292–297,
65. Gómez Caterine, R.J. Obtención de Nanopartículas semicondutoras de Nb₂O₅. **Revista Colombiana de Materiales**, v. 5, p. 262–268, 2013.
66. Rodrigues, L.A.; Silva, M.L.C.P. Da Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206–1211, 2009.
67. Wolyneć, S. **Técnicas Eletroquímicas em corrosão**. 2003.
68. Brandolt, C.D.S.; Junior, J.G. de S.; Kunst, S.R.; Vega, M.R.O.; Schroeder, R.M.; Malfatti, C.D.F. Niobium and Niobium-iron Coatings on API 5LX 70 Steel Applied with HVOF. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 1–12, 2014.
69. Tussolini, M. Caracterização das camadas de Nb₂O₅ na ausência ou presença de nanotubo de carbono e/ou carvão de silício na superfície da liga de alumínio AA3003. Tese de Doutorado. **Universidade Estadual do Centro Oeste**, 2013.

70. Rosário, V.A.; Periera, C.E. Investigação do comportamento electrocrômico de filmes finos de Nb₂O₅ por método quimiométrico. **Cerâmica**, v. 45, 1999.
71. Peixoto, a. L.C.; Silva, G.L.J.P. Da; Silva, M.L.C.P. Da Efeito da temperatura na síntese de óxidos hidratados de nióbio e zircônio e adsorção de íons Ag⁺ e Pb²⁺. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 249–254, 2006.