
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo dos diagramas E-pH aplicados a revestimentos à base de Pentóxido de Nióbio

**Rodney Santandrea^a, Simone L.D.C.Brasil^b,
Leila Y.Reznik^b, Ladimir J.de Carvalho^c**

Abstract

Niobium pentoxide based anticorrosive coatings are designed to be used in contact with extremely aggressive substances. Its high surface hardness and excellent resistance to chemical attack allow application in several areas such as, steel, mining, chemical and petrochemical industries, as well as combating microbiological corrosion, being applied to cleaned or even corroded ferrous substrates. This study presents the results found in some works performed in the mentioned areas, highlighting the use of the E-pH diagram (Pourbaix Diagram) for a Nb-H₂O system as technical support for the coating good performance. It also presents a discussion on diagram variables modifications, by means of computer simulations, which can modify both passivation and corrosion areas and the species involved in the system. It also shows examples of E-pH diagrams obtained with the aid of a software, one for industrial environment and another one for marine environment, both suitable for the application of niobium pentoxide based coating.

Keywords: E-pH Diagram, Niobium Pentoxide, Anticorrosive Coating.

Resumo

Os revestimentos anticorrosivos à base de pentóxido de nióbio são projetados para uso em contato direto com substâncias extremamente agressivas. Sua alta dureza superficial e sua excelente resistência ao ataque químico permitem a aplicação em diversas áreas como: indústrias siderúrgicas, de mineração, químicas e petroquímicas, além do combate à corrosão microbiana, aplicando-se a substratos ferrosos limpos ou mesmo corroídos. Este estudo apresenta resultados encontrados em alguns trabalhos realizados nas áreas mencionadas, destacando o uso do Diagrama E-pH (Diagrama de Pourbaix) para o sistema Nb-H₂O como suporte técnico para o bom desempenho do revestimento. Apresenta também uma discussão sobre modificações nas variáveis do diagrama, por meio de simulações computacionais, as quais podem alterar tanto as áreas de passivação e corrosão como as espécies envolvidas no sistema. Mostra ainda exemplos de diagramas E-pH obtidos com o auxílio de um software, tanto para um ambiente industrial como para um ambiente marinho, ambos propícios à aplicação dos revestimentos à base de pentóxido de nióbio.

Palavras-chave: Diagrama E-pH, Pentóxido de Nióbio, Revestimento Anticorrosivo.

^a M.Sc.Engenheiro Metalúrgico - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

^b D.Sc.Professora, Engenheira Química - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

^c D.Sc.Professor, Engenheiro Químico - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Introdução

Devido às características do nióbio de alta resistência à corrosão, compostos deste elemento têm sido estudados e aplicados como revestimento protetor de materiais menos nobres e mais baratos, como é o caso dos aços carbonos, seja na forma de aspersão térmica ou na forma de tintas epóxi, conforme apresentado por Carvalho (1) e Bodstein (2), respectivamente. Dentre esses compostos, destaca-se a aplicação do pentóxido de nióbio, ou simplesmente Nb_2O_5 .

Alguns estudos provendo informações importantes para caracterização desses revestimentos foram realizados em áreas de corrosão microbiológica, siderurgia e em indústrias químicas e petroquímicas. Todos esses trabalhos têm em comum, além do estudo da resistência à corrosão do pentóxido de nióbio em diferentes meios, o uso de Diagramas E-pH, também conhecido como diagrama de Pourbaix, para o sistema Nb-H₂O a 25°C, explicando o bom desempenho do revestimento.

Sabe-se, entretanto, que os diagramas E-pH são construídos a partir do equilíbrio termodinâmico e que muitas vezes não levam em consideração todas as espécies químicas presentes nas soluções em estudo, devendo sua análise ser realizada levando esse fator em consideração. Para tanto, existem no mercado softwares capazes de fazer simulações e apresentar diagramas E-pH que consideram diversas espécies e permitem a alteração de variáveis do sistema. Considera-se que, apesar de extremamente úteis, esses softwares podem, no entanto, induzir a erro e a conclusões equivocadas se as espécies escolhidas para construção do mesmo não forem estáveis ou mesmo raras, principalmente devido à cinética das reações. O diagrama E-pH representa as condições de equilíbrio e não deve ser utilizado para prever a velocidade de uma reação, por isso a necessidade de interpretação da simulação obtida por computador.

Metodologia

A primeira tarefa realizada para este estudo foi o levantamento de trabalhos que utilizaram o diagrama E-pH a fim de explicar o bom desempenho de revestimentos à base de pentóxido de nióbio. Foram analisados os diagramas utilizados pelos autores dos trabalhos, destacando as espécies e as variáveis consideradas no sistema de cada estudo.

A simulação computacional dos diagramas foi realizada com o auxílio do software HSC Chemistry versão 7.0, trabalhando-se variáveis como: seleção e concentração das espécies de nióbio, temperatura e acréscimo de novas espécies e suas respectivas concentrações. Para o sistema Nb-H₂O, o banco de dados do software disponibiliza seis espécies de nióbio, a saber: Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, além do íon nióbico (Nb^{3+}) e do íon niobato (NbO^{3-}). Foram consideradas apenas as espécies condensadas e íons aquosos, sob pressão total do sistema constante e igual a 0,1MPa (1 bar), faixa de pH entre 0 e 14 e potenciais de -2,0V(EPH) a 2,0V(EPH) (Eletrodo Padrão de Hidrogênio).

Foram selecionadas ainda três temperaturas para as análises: 4°C, temperatura encontrada em ambientes marinhos a baixas temperaturas, conforme explicado por Roberge (3), 25°C para a temperatura ambiente, e 95°C como um limite superior de temperatura para soluções aquosas. Além disso, de forma a avaliar teoricamente a aplicação dos revestimentos à base de pentóxido de nióbio em diferentes condições, considerou-se a inclusão das espécies sódio e cloro para representação de um ambiente marítimo, e enxofre para simulação de ambientes industriais.

Resultados e discussão

A pesquisa por trabalhos que utilizaram o diagrama E-pH para o sistema Nb-H₂O em revestimentos à base de pentóxido de nióbio levou aos seguintes resultados apresentados abaixo.

Quando sujeitas a meios corrosivos, seja em óleo cru com elevado índice de acidez ou mesmo em exposição atmosférica, ambos a temperaturas acima de 100°C, tintas epóxi à base de pentóxido de nióbio apresentam resultados bastante satisfatórios de resistência à corrosão, conforme apresentado por Bodstein (2). Já em presença de metanol com diferentes eletrólitos suportes, como HCl, LiCl e LiClO₄, na presença ou não de água, verificou-se em Quelhas (4) que o nióbio é espontaneamente passivo em todas as condições.

Para Araújo (5), os componentes do revestimento à base de pentóxido de nióbio apresentam efeito tóxico sobre populações planctônicas de bactérias heterotróficas aeróbias, bactérias redutoras de sulfato (BRS) e bactérias precipitantes de ferro, enquanto que bactérias heterotróficas anaeróbias não são susceptíveis aos mesmos. Outro estudo de exposição por dezoito meses em quatro microclimas de uma indústria de mineração realizado por Abreu (6), cada microclima contendo diferentes concentrações de H₂SO₄, HF e HCl, e temperaturas de 25°C a 35°C, mostrou que o revestimento de pentóxido de nióbio não sofreu nenhum ataque e foi quimicamente inerte em todos os ambientes analisados. Para Oliveira (7), tintas com pentóxido de nióbio aplicadas sobre substratos ferrosos tratados ou mesmo corroídos, quando comparadas às tintas epóxi convencionais aplicadas em áreas de lixiviação, nas quais eletrólitos ácidos com pH inferior a 5,0 são encontrados, apresentam resultados excelentes e um custo/benefício extremamente satisfatório.

Observou-se que, nos trabalhos acima considerados, não houve um consenso a respeito das espécies existentes para o diagrama E-pH para o nióbio. Além disso, em muitos casos, a variável temperatura não foi levada em consideração, assim como a presença de outras espécies diferentes do nióbio como: cloro, lítio, flúor e enxofre.

Alguns desses trabalhos apresentaram também a possibilidade da existência de outras espécies químicas do nióbio, além do Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ encontrados no diagrama clássico para o sistema Nb-H₂O apresentado por Pourbaix (8), como o NbO³⁻ (niobato) e os ácidos pernióbicos/nióbicos. Isso também foi observado no trabalho de Asselin, Ahmed e Alfantazi (9), o qual propôs, por meio de simulações por computador, um novo diagrama E-pH para o nióbio com o íon NbO³⁻ (niobato) a valores de pH mais altos, e o íon Nb(OH)⁴⁺

(tetra-hidróxido de nióbio) para valores de pH mais baixos. O íon niobato também foi sugerido por Schweitzer e Pesterfield (10) e é encontrado no diagrama E-pH proposto pelos autores.

Os programas de computador capazes de simular e construir os diagramas E-pH têm dependência direta com os bancos de dados termodinâmicos utilizados e, dependendo da diversidade encontrada nesses bancos de dados, diagramas E-pH diferentes serão gerados. Essas diferenças podem ser observadas no trabalho comparativo realizado por Takeno (11) com vários softwares para simulação dos diagramas E-pH.

A partir desse levantamento, foram realizadas as simulações por computador, e os primeiros diagramas obtidos estão apresentados na Figura 1. Foram utilizadas, neste caso, as seis espécies de nióbio fornecidas pelo software HSC Chemistry versão 7.0. Conforme explicado por Pourbaix (8), utilizou-se uma concentração, ou solubilidade, de 10^{-6} mol/kg de H_2O como forma de demarcação definitiva entre as regiões de corrosão/imunidade e corrosão/passivação.

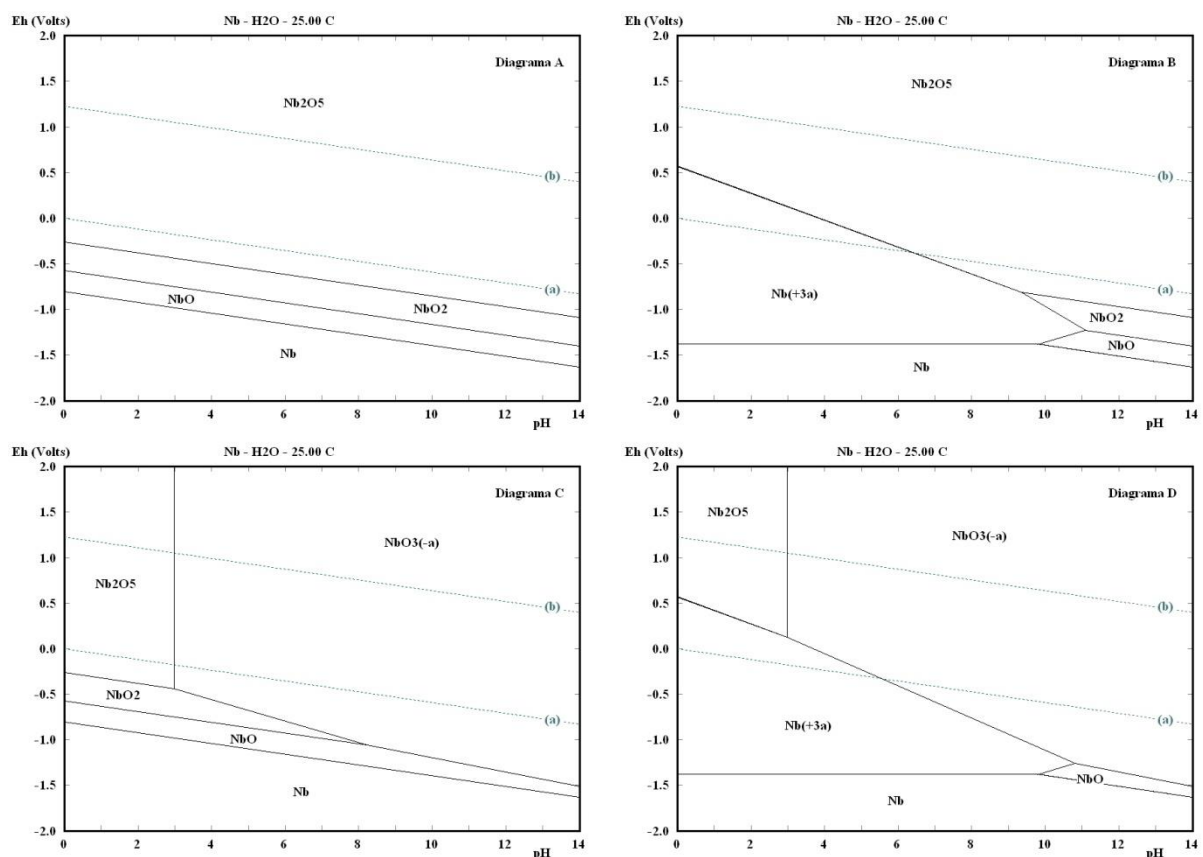


Figura 1 – Diagramas E-pH para o sistema Nb-H₂O a 25°C, Pressão de 1bar e concentração de nióbio de 10^{-6} mol/kg de H₂O.

Diagrama A – espécies Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅

Diagrama B – espécies Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ + Nb³⁺

Diagrama C – espécies Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ + NbO³⁻

Diagrama D – espécies Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ + Nb³⁺ + NbO³⁻

(Fonte: software HSC Chemistry versão 7.0)

No diagrama clássico de Pourbaix para o nióbio, Diagrama A, são encontradas apenas áreas de imunidade da espécie Nb, e passivação das espécies NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, o que teoricamente garante a completa resistência do nióbio ao meio estudado, ou seja, água a 25°C. Entretanto, quando observados os demais diagramas B, C e D, nota-se a presença dos íons dissolvidos nióbico (Nb³⁺) e niobato (NbO³⁻), que assegurariam áreas de corrosão do nióbio. Essa primeira análise mostra a importância das espécies escolhidas.

Observa-se nesses diagramas que, para as espécies Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, as equações de potencial (E) são independentes da concentração das mesmas, sendo dependentes apenas do pH, como mostrado, por exemplo, na equação 1. As linhas dessas equações são paralelas às linhas de estabilidade (a) e (b) da água. Para as demais espécies estudadas, por sua vez, o potencial é dependente da concentração e do pH, como apresentado pela equação 2, ou ainda não apresenta nenhuma dependência, havendo, porém, dependência do pH com a concentração da espécie, como é o caso da equação 3. As três equações apresentadas como exemplo podem ser encontradas em Schweitzer e Pesterfield (10):

$$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2: E(\text{EPH}) = -0,26 - 0,059\text{pH} \quad (1)$$

$$\text{NbO}^{3-}/\text{NbO}_2: E(\text{EPH}) = 0,46 - 0,118\text{pH} + 0,059 \log[\text{NbO}^{3-}] \quad (2)$$

$$\text{NbO}^{3-}/\text{Nb}_2\text{O}_5: 2\text{pH} = 24,4 + 2 \log[\text{NbO}^{3-}] \quad (3)$$

Para os diagramas da Figura 1, destaca-se ainda que, conforme Halka e Nordstrom (12), o íon Nb³⁺ é muito instável e resulta em rápida oxidação para o íon mais estável Nb⁵⁺. No caso do íon niobato, Schweitzer e Pesterfield (10) indicam que o NbO³⁻ seria uma representação simplificada do provável íon Nb₆O₁₉⁸⁻ e que o mesmo seria solúvel em água e estável apenas em valores elevados de pH.

A simulação seguinte, apresentada na Figura 2, considerou todas as espécies de nióbio disponíveis no software HSC Chemistry, e foram utilizadas concentrações de nióbio iguais a 10⁻⁴ mol/kg de H₂O e 10⁻² mol/kg de H₂O, mostrando que, quanto maior o valor dessa concentração, menor a área de corrosão apresentada. Isso pode ser observado pela espécie NbO₂, a qual tem sua área visível na maior concentração de 10⁻² mol/kg de H₂O, enquanto que para as concentrações de 10⁻⁴ mol/kg de H₂O (Figura 2) e 10⁻⁶ mol/kg de H₂O (Diagrama D da Figura 1) esta espécie não existe, indicando a importância das concentrações nas simulações. Observa-se ainda que, se as linhas não são dependentes das concentrações, como mostrado na equação 1, o diagrama não é suscetível à essa variação de temperatura (Diagrama A da Figura 1).

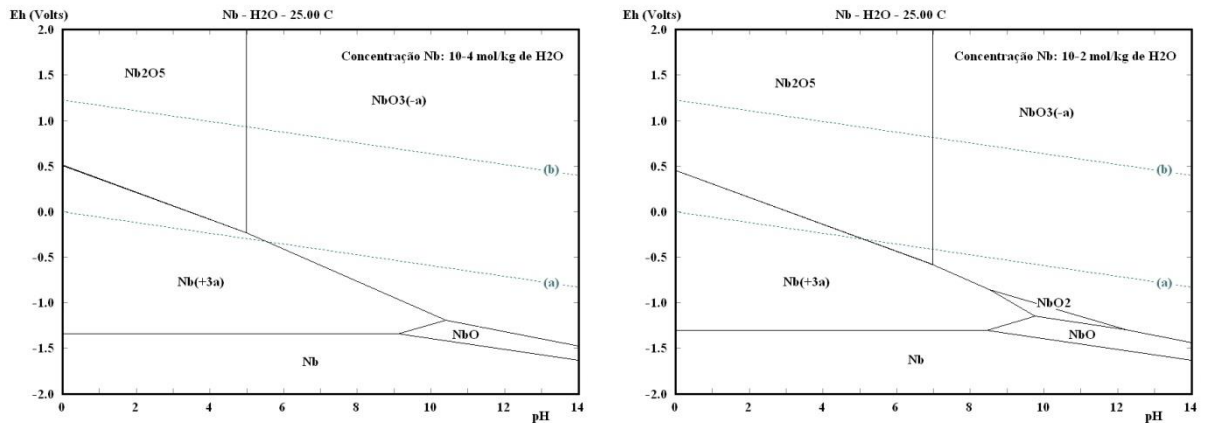


Figura 2 – Diagramas E-pH para o sistema Nb-H₂O a 25°C, pressão de 1bar.
Espécies consideradas: Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ + Nb³⁺ + NbO³⁻
Concentração de nióbio igual a 10⁻⁴ mol/kg de H₂O e 10⁻² mol/kg de H₂O.
(Fonte: software HSC Chemistry versão 7.0)

Quando as espécies e as concentrações envolvidas no sistema estão fixas, a temperatura também pode alterar o diagrama, como pode ser visto na Figura 3, a qual mostra os resultados para as temperaturas de 4°C e 95°C. Para melhor visualização das mudanças provocadas pela temperatura, foram consideradas apenas as espécies Nb, Nb₂O₅ e NbO³⁻ na construção deste diagrama. Com o aumento da temperatura, há um pequeno aumento da área passiva da espécie Nb₂O₅, havendo mudanças mais significativas em outras linhas do diagrama, como a redução do valor de potencial na faixa de valores de pH mais altos. Essa mudança de potencial também é encontrada nas linhas (a) e (b) da água. Isso garante, para esta simulação, um pequeno aumento da área passiva da espécie Nb₂O₅, e um aumento da área de corrosão de NbO³⁻ a potenciais mais baixos e valores de pH mais altos.

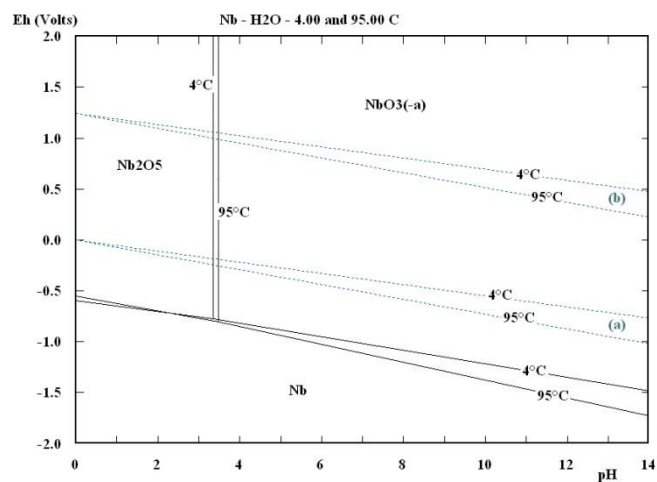


Figura 3 – Diagrama E-pH para o sistema Nb-H₂O a 4°C e 95°C.
Pressão de 1bar e concentração de nióbio de 10⁻⁶ mol/kg de H₂O.
Espécies consideradas: Nb, Nb₂O₅ e NbO³⁻
(Fonte: software HSC Chemistry versão 7.0)

Com base no apresentado acima, foram realizadas simulações em computador dos diagramas E-pH aplicados aos revestimentos à base de pentóxido de nióbio. Destaca-se que o principal objetivo dessas simulações foi identificar as condições que apresentam a maior área possível de passivação, em particular a presença da espécie Nb_2O_5 , principal componente dos revestimentos analisados.

Sabendo-se que em ambiente industrial é frequente a presença da espécie enxofre, foi inicialmente considerada a seguinte situação para simulação do diagrama E-pH: acréscimo da espécie enxofre ao sistema Nb-H₂O; aumento da temperatura para 95°C; e utilização de concentrações de enxofre iguais a 10⁻⁴ mol/kg de H₂O e 1 mol/kg de H₂O. O resultado está apresentado na Figura 4.

Observa-se, para este caso, que surgem duas espécies diferentes no diagrama clássico do sistema Nb-H₂O (Diagrama A da Figura 1): NbS e NbS₂. Essas duas espécies aparecem em valores de pH mais baixos, e sua área aumenta com o aumento da concentração de enxofre, chegando a valores de pH próximos da neutralidade. Diante desse fato, torna-se essencial pesquisar se as duas espécies podem ser formadas nessas condições, isto é, estudar a sua cinética e verificar se as mesmas são danosas ao processo e à utilização de revestimentos à base de pentóxido de nióbio. Outra opção é considerar o uso dos revestimentos apenas a potenciais mais elevados, acima das espécies NbS e NbS₂, ou em condições de operação que apresentem um valor de pH acima da formação das espécies com enxofre.

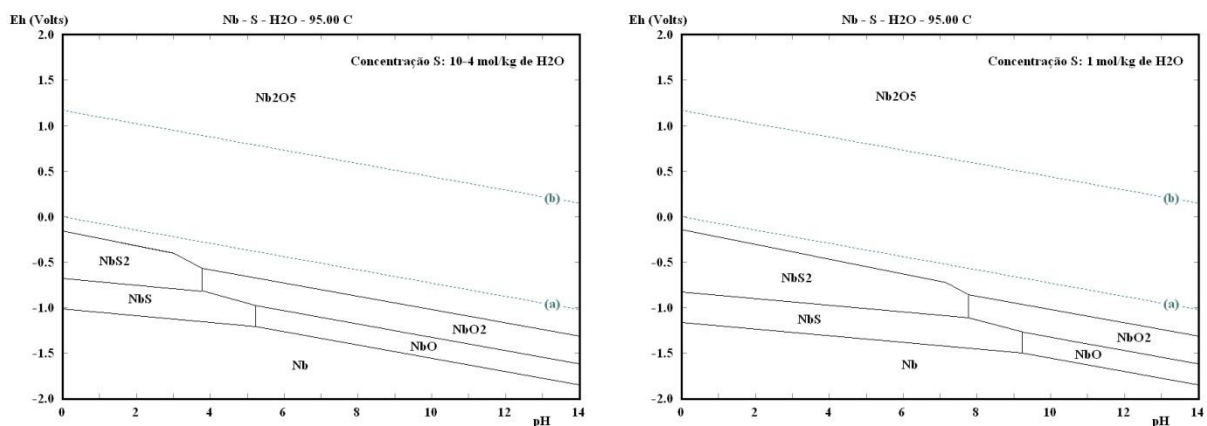


Figura 4 – Diagramas E-pH para o sistema Nb-S-H₂O a 95°C.
Pressão de 1bar e concentração de nióbio de 10⁻⁶ mol/kg de H₂O.
Concentrações de enxofre iguais a 10⁻⁴ mol/kg de H₂O e 1 mol/kg de H₂O.
As espécies Nb³⁺ e NbO³⁻ não foram consideradas na construção dos diagramas.
Simulação de um ambiente industrial para aplicação de revestimento à base de Nb₂O₅.
(Fonte: software HSC Chemistry versão 7.0)

Para a segunda simulação por computador, considerou-se uma situação de aplicação do revestimento à base de pentóxido de nióbio em ambiente marinho a baixas temperaturas. Para tanto, foram utilizadas as seguintes variáveis: temperatura de 4°C; concentração das espécies de nióbio de 10⁻⁶ mol/kg de H₂O; e inclusão das espécies sódio e cloro, ambas com concentração de 0,6 mol/kg de H₂O, o que equivale a uma concentração de 3,5% NaCl.

Observa-se na Figura 5 que, se for considerada apenas a inclusão da espécie cloro, tem-se o surgimento da espécie NbO_2Cl a valores de pH mais baixos, enquanto que, se consideradas as duas espécies sódio e cloro, há também o surgimento da espécie NaNbO_3 (niobato de sódio) a valores de pH mais altos.

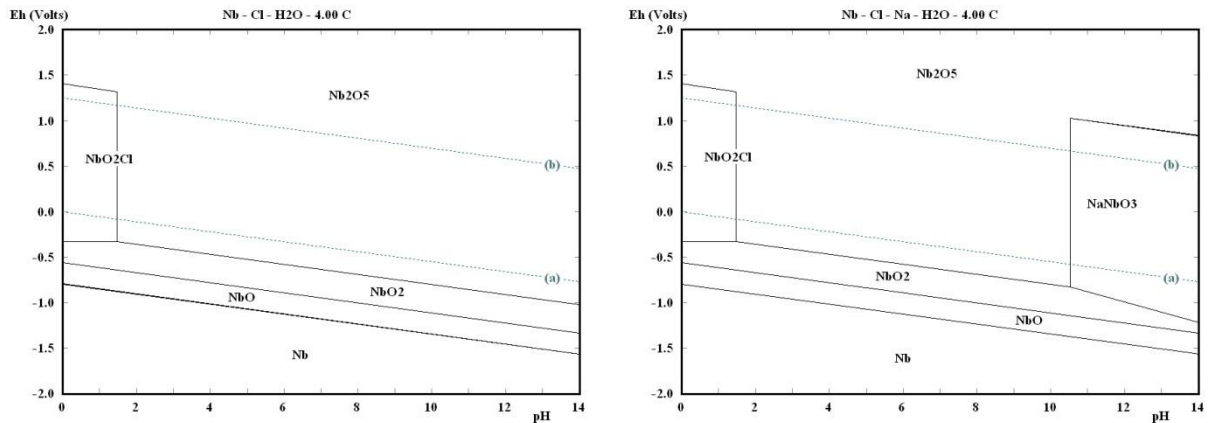


Figura 5 – Diagramas E-pH para o sistema Nb-Cl-H₂O e sistema Nb-Cl-Na-H₂O a 4°C. Pressão de 1bar e concentração de nióbio de 10⁻⁶ mol/kg de H₂O.

Concentrações cloro e sódio iguais a 0,6 mol/kg de H₂O.

As espécies Nb^{3+} e NbO^{3-} não foram consideradas na construção dos diagramas.

Simulação de um ambiente marinho para aplicação de revestimento à base de Nb_2O_5 .

(Fonte: software HSC Chemistry versão 7.0)

Essas espécies apareceram no diagrama proposto por estarem no banco de dados termodinâmicos do software utilizado, e porque, durante a simulação, todas as espécies sugeridas pelo mesmo foram consideradas. Cabe então uma análise crítica dessas espécies por meio de uma pesquisa. A espécie niobato de sódio, NaNbO_3 , é normalmente sintetizada a temperaturas elevadas, conforme Yoneda, Fu e Kohara (13). À temperatura de 4°C, essa espécie demoraria muito tempo para aparecer ou não poderia ser formada, só podendo ser encontrada se já estivesse previamente presente no sistema, como por alguma contaminação da solução, por exemplo. A espécie NbO_2Cl , por sua vez, pode ser encontrada em valores de pH mais ácidos conforme Ryan (14), o que estaria de acordo com o obtido no diagrama.

Observa-se que, para os dois exemplos apresentados acima, não houve o aparecimento de nenhuma espécie iônica e, conseqüentemente, nenhuma área de corrosão no sistema Nb-H₂O estudado. Entretanto, houve a redução da área de estabilidade de Nb_2O_5 , principal componente do revestimento, o que poderia levar a uma maior possibilidade de falha do mesmo.

A presença de áreas passivas no diagrama E-pH não assegura a ausência de corrosão para o material estudado. Elementos químicos que apresentam a formação de um filme protetor, isto é, de uma camada passiva, como é o caso do nióbio, podem apresentar imperfeição na mesma e ocorrer uma corrosão localizada (pites). Isso deve também ser levado em consideração na análise dos diagramas, em particular quando há presença de elementos halogênios como flúor, cloro e bromo.

Diante do apresentado, fica clara a necessidade de se levar em conta o maior número possível de variáveis para simulação em computador dos diagramas E-pH, atentando ainda para uma posterior análise das espécies encontradas, principalmente com relação à sua cinética de formação. Esse tipo de simulação e análise dos diagramas E-pH já foi utilizado em outras situações, com outras espécies químicas, e o índice de acerto para previsão dos problemas foi extremamente satisfatório, podendo o mesmo ser aplicado na análise dos revestimentos à base de pentóxido de nióbio, nos quais a presença da maior área de estabilidade do Nb₂O₅ é o principal objetivo.

Conclusões

Trabalhos realizados com revestimentos à base de pentóxido de nióbio indicam seu bom desempenho e utilizam os diagramas E-pH para o sistema Nb-H₂O a 25°C para confirmar os bons resultados experimentais. Entretanto, as variáveis e as espécies químicas encontradas nesses diagramas não são um consenso entre os autores dos trabalhos.

Simulações em computador para construção de diagramas E-pH permitem a mudança de variáveis como concentração e temperatura, além da inserção de espécies químicas que podem ou não alterar o comportamento final do material-base do sistema. A um determinado pH e potencial, esse comportamento termodinâmico pode indicar a imunidade, passivação ou corrosão dos componentes de um revestimento anticorrosivo.

Os resultados das simulações em computador realizados para o sistema Nb-H₂O até o presente momento indicam que, na prática, é muito provável que a maioria das situações recaiam no diagrama E-pH clássico com as espécies Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, o que é benéfico para o uso dos revestimentos à base de pentóxido de nióbio. Entretanto, é essencial que o estudo teórico e ensaios *in situ* e em laboratório sejam realizados para comprovar a validade do diagrama obtido e o verdadeiro comportamento do material.

Referências bibliográficas

- (1) CARVALHO, Ladimir José de. **Estudo do Comportamento de Revestimentos à Base de Nióbio Aplicados por Aspersão Térmica na Corrosão de Aços ao Carbono em Presença de Ácidos Naftênicos e Sulfetos em Altas Temperaturas**. 2004. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- (2) BODSTEIN, Helga Stefania Maranhão. **Estudo de sistemas de pintura para alta temperatura à base de resinas pigmentadas com Nb₂O₅**. 2006. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- (3) ROBERGE, Pierre R. **Handbook of Corrosion Engineering**. Martinsburg: The McGraw-hill Companies, Inc., 2000.

- (4) QUELHAS, Karen Alves de Souza. **Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico**. 2007. 90 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Cap. 7106.
- (5) ARAÚJO, Lindomar Cordeiro Antunes de. **Avaliação da corrosão induzida microbiologicamente em aço carbono AISI 1020 revestido com tinta pigmentada com óxido de nióbio**. 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- (6) ABREU, Fernando Tomaz de. **Estudo das propriedades da tinta epóxi Nb₂O₅ aplicada na indústria química**. 2016. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei, 2016.
- (7) OLIVEIRA, Cláudio Bonfante de. **Revestimento Anticorrosivo à Base de Nb₂O₅ como Alternativa para Combater os Problemas de Corrosão na Indústria de Zinco Metálico**. 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Curso de Gestão de Sistemas de Engenharia, Universidade Católica de Petrópolis, Petrópolis, 2015.
- (8) POURBAIX, Marcel. **Lectures on Electrochemical Corrosion**. Brussels: Cebelcor, 1973.
- (9) ASSELIN, Edouard; AHMED, Tawfik M.; ALFANTAZI, Akram. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75°C and 95°C. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 49, n. 2, p.694-710, feb. 2007. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.028>.
- (10) SCHWEITZER, George K.; PESTERFIELD, Lester L. **The Aqueous Chemistry of the Elements**. New York: Oxford University Press, Inc., 2010.
- (11) TAKENO, Naoto. **Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases**. 419. ed. Japan: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology - Research Center For Deep Geological Environments, 2005. (Geological Survey of Japan Open File Report).
- (12) HALKA, Monica; NORDSTROM, Brian. **Transition Metals**. New York: Facts On File, Inc., 2011. (Periodic Table of the Elements)
- (13) YONEDA, y; FU, D; KOHARA, S. **Local structure analysis of NaNbO₃**. *Journal Of Physics: Conference Series*, [s.l.], v. 502, p.012022-012025, 10 abr. 2014. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/502/1/012022>.
- (14) RYAN, Jack Lewis. **Characterization of Chloride Complexes of Niobium (V)**. 1955. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Chemistry, Dertment Of Chemistry, Oregon State College, Oregon, 1956.