

## Artigo

## Estudo das Propriedades da Tinta Epóxi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Aplicada na Indústria Química

Serenário, M. E. D.;\* Abreu, F. T.; Souza, R. C.; Santos, B. A. F.; Miranda, L. R. M.; Bueno, A. H. S.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (1), no prelo. Data de publicação na Web: 5 de fevereiro de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

### Study of Properties of Epoxy-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Paint Applied in Chemical Industry

**Abstract:** Corrosion is one of the main problems affecting the structures and equipment of the plant. The main cause is the operation and handling of highly oxidizing inputs, which are essential for the productive process. Prevention occurs through various techniques, with the industrial painting being one of the most used, considering its versatility, protector power and acceptable costs. The purpose of this work was to evaluate the properties of epoxy paint based on niobium, besides compare the epoxy-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> paint with a high performance commercial paint that is used in industry. For that reason, tests as ultra micro hardness, Pull Off, accelerated corrosion tests, Salt Spray and humidity chamber were performed. Moreover, tests as total immersion and electrochemical impedance spectroscopy were done. The coatings were tested aiming simulate severe environments using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions in 20 % (m/v) and 40 % (m/v) concentrations and a solution of NaCl in 3.5 % (m/v) concentration. The ones based on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with thickness of 100 µm presented better results on mechanical tests, even though the ones with thickness of 300 µm presented better performance on corrosion tests. The tests also showed that the samples coated with epoxy- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> paint exhibited superior behavior against corrosion than the epoxy commercial paint.

**Keywords:** Niobium pentoxide; epoxy coating; anticorrosive coatings; chemical industry.

### Resumo

A corrosão é um dos principais problemas que afetam as estruturas e equipamentos da unidade fabril. A principal causa é a operação e manuseio de insumos altamente oxidantes, que são essenciais para o processo produtivo. A prevenção ocorre através de diversas técnicas, sendo a pintura industrial uma das mais utilizadas, tendo em vista a sua versatilidade, poder protetor e custos aceitáveis. O objetivo do trabalho foi avaliar as propriedades da película de tinta epóxi a base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bem como comparar a tinta epóxi- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como uma tinta comercial de alto desempenho utilizada nas indústrias. Para isso foram realizados os ensaios de ultra microdureza, *Pull Off*, testes acelerados de corrosão: névoa salina e câmara úmida, imersão total e impedância eletroquímica. Os revestimentos foram testados visando a simulação de ambientes agressivos com a utilização de soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas concentrações de 20 % (m/v) e 40 % (m/v) e de NaCl na concentração de 3,5 % (m/v). Os revestimentos a base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 100 µm de espessura apresentaram melhores resultados nos ensaios mecânicos, porém nos testes de corrosão a película de 300 µm apresentou o melhor desempenho. Os ensaios evidenciaram também que as amostras revestidas com a tinta epóxi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram melhores resultados nos ensaios de corrosão que a tinta epóxi comercial.

**Palavras-chave:** Pentóxido de nióbio; tinta epóxi; revestimentos anticorrosivos; indústria química.

\* Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Mecânica, Praça Frei Orlando 170, CEP 36307-352, São João Del Rei-MG, Brasil.

✉ [mediasserenario17@gmail.com](mailto:mediasserenario17@gmail.com)

DOI:

## Estudo das Propriedades da Tinta Epóxi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Aplicada na Indústria Química

**Maria Eduarda D. Serenário,<sup>a,\*</sup> Fernando T. de Abreu,<sup>a</sup> Rhuan C. Souza,<sup>a</sup> Bernardo Augusto F. Santos,<sup>a</sup> Luiz Roberto M. de Miranda,<sup>b</sup> Alysson Helton S. Bueno<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Mecânica, Praça Frei Orlando 170, CEP 36307-352, São João Del Rei-MG, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Católica de Petrópolis, Center of Engineering and Computing, CEP 25610-130, Petrópolis-RJ, Brasil.

\* [mediasserenario17@gmail.com](mailto:mediasserenario17@gmail.com)

*Recebido em 19 de julho de 2018. Aceito para publicação em 7 de janeiro de 2019*

### 1. Introdução

### 2. Materiais e Métodos

- 2.1. Propriedades mecânica dos revestimentos
- 2.2. Ensaio acelerados de corrosão
- 2.3. Ensaio eletroquímicos

### 3. Resultados

- 3.1. Caracterização dos revestimentos
- 3.2. Ensaio de imersão em câmaras e soluções
- 3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

Historicamente as indústrias químicas sofrem com a degradação acelerada de seus equipamentos e estruturas metálicas, sendo a corrosão a principal responsável. O manuseio e operação utilizando insumos altamente oxidantes são um dos principais fatores para o início e intensificação dos processos corrosivos. Assim, a corrosão é um dos

maiores desafios enfrentados pelas indústrias químicas em todo o mundo.<sup>1</sup>

O processo corrosivo, em sua essência é termodinamicamente espontâneo para os metais na maioria dos meios. Ao longo dos anos, várias metodologias foram propostas para solucionar os problemas originados pelos processos corrosivos. Tecnicamente a substituição de componentes, utilizando materiais mais nobres, é sempre a primeira alternativa verificada. Contudo, os elevados custos de materiais especiais

costumeiramente dificultam a substituição, e na maioria dos casos torna-se inviável. Os revestimentos superficiais também são opções utilizadas. A aplicação de revestimentos metálicos, emborrachados, cerâmicos e plásticos em dutos, bombas e outros equipamentos proporcionam excelentes resultados de proteção anticorrosiva. Todavia, essas soluções não são facilmente aplicadas e também possuem custos elevados. Ações visando a eliminação da corrosão não possuem efeito, devendo esta ser prevenida e gerenciada através de técnicas adequadas.<sup>2</sup>

A pintura industrial é uma técnica de destaque na proteção anticorrosiva, pois apresenta excelente versatilidade, facilidade de aplicação, manutenção, e custos aceitáveis, podendo ser alternativa protetora contra diversos tipos de agentes corrosivos.<sup>3</sup>

A especificação de uma tinta envolve alguns fatores, entre eles a cognição completa do processo corrosivo existente em um meio específico. Para ambientes específicos, como é o caso das indústrias químicas, dificilmente encontra-se tintas que apresentam desempenho completo e satisfatório para todas as condições de agressividade.

As tintas compostas por resina epóxi são as que apresentam as melhores performances em ambientes ácidos, haja vista a sua boa resistência química e proteção por barreira conferida as películas.<sup>4</sup> Entretanto as principais tintas do mercado possuem desempenho insatisfatório, pois não conseguem proteger completamente o substrato metálico em ambientes de alta agressividade, como é facilmente verificado nas indústrias químicas.<sup>5</sup> Essa lacuna existente para a proteção anticorrosiva nos ambientes das indústrias químicas, descortinam um enorme campo para aplicação das tintas epóxi pigmentadas com pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ).

O pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), pioneiramente estudado para proteção anticorrosiva por Luiz Roberto de Miranda e

seus colaboradores, pode ser originado diretamente do nióbio metálico ou produzidos de forma industrial pelo processamento químico de minérios. A sua principal característica, como representado no diagrama de Pourbaix, é a resistência a corrosão conferida por sua inércia química nos mais distintos meios.<sup>6</sup>

As tintas epóxi- $Nb_2O_5$  possuem grande capacidade de proteção, pois conferem ao substrato metálico duas de suas principais características: A proteção por barreira e estabilidade química das resinas epóxi, e a inércia química nos mais variados meios do pentóxido de nióbio, o que promove a alta probabilidade de proteção anticorrosiva dessa classe de revestimentos, como demonstrado no diagrama de Pourbaix.<sup>6,7</sup>

Poucas referências estão disponíveis na literatura sobre o uso do pentóxido de nióbio na proteção anticorrosiva dos metais. A grande maioria dos estudos avaliam a proteção anticorrosiva do  $Nb_2O_5$  aplicado via aspersão térmica ou aplicados em ambientes das indústrias petroquímicas.

A metodologia adotada considerou a avaliação dos revestimentos em laboratório através da realização de ensaios mecânicos e acelerados de corrosão. Testes eletroquímicos foram realizados utilizando soluções sintéticas, visando simular as condições de alta agressividade da indústria química.

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação das propriedades das películas de epóxi- $Nb_2O_5$  e a comparação dos respectivos revestimentos com tintas epóxi de mercado, aplicadas em condições de alta agressividade da indústria química.

## 2. Materiais e Métodos

Três esquemas de pintura anticorrosiva (Tabela 1) foram testadas em triplicata.

**Tabela 1.** Nomenclatura das amostras revestidas com tinta epóxi

Revestimento	Nomenclatura	Espessura
Tinta epóxi convencional	TEC100	100 $\mu\text{m}$
Tinta epóxi-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TNL100	100 $\mu\text{m}$
Tinta epóxi-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TNL300	300 $\mu\text{m}$

As amostras utilizadas nos ensaios foram confeccionadas em aço SAE 1020, previamente limpas e jateadas com granelhas de aço, obtendo um grau de acabamento SAE 2.1/2, conforme a ISO 8501. A tinta foi aplicada pelo método de pintura convencional a ar comprimido, utilizando a pistola DeVilbiis JGA, com capa de ar de 704 e bico de fluido do tipo E. Após a cura completa, os revestimentos tiveram a sua espessura verificada utilizando o medidor de espessura seca da Instrutherm modelo ME-215. A integridade dos revestimentos foi avaliada quanto a presença de trincas, bolhas e micro porosidades, segundo a norma ISO 4628, utilizando o microscópio Hitachi modelo TM 300, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

### 2.1 Propriedades mecânicas do revestimento

As propriedades mecânicas foram verificadas pelo ensaio de ultra micro dureza Vickers, utilizando o ultra microdurômetro Shimadzu modelo DUH-211S, como uma força média de 500 mN. A resistência à tração *Pull Off*, foi feita em conformidade com a ASTM D4541, no equipamento da Defelsko positest AT-A.

### 2.2 Ensaios acelerados de corrosão

Para realização dos ensaios acelerados de corrosão foram confeccionados corpos de provas, com e sem incisão na película para todos os revestimentos estudados. As amostras 100 mm x 150 mm x 5 mm foram

protegidas em suas extremidades com uma camada adicional de tinta.

#### *Ensaio Névoa Salina*

O ensaio em câmara de névoa salina, normatizado pela ASTM B117-16, foi realizado na câmara de Salt Spray Equilam modelo SS600E. O ensaio consiste na exposição dos painéis revestidos com e sem incisão em uma atmosfera com a solução de NaCl na concentração de 5 % (m/v), em uma temperatura de 35 °C, com pH de 6,5. A solução de cloreto de sódio foi nebulizada sobre as amostras durante um período de 3500 h.

#### *Ensaio 100 % umidade*

O ensaio em câmara úmida, normatizado pela ASTM D2247-15, foi realizado na câmara úmida Equilam modelo KEQUM-300E. Que consiste na exposição dos corpos de provas com e sem incisão em uma atmosfera com 100 % de umidade. A solução de água desmineralizada foi nebulizada sobre as amostras durante um período de 3500 h.

### 2.3 Ensaios eletroquímicos

As condições de alta agressividade presentes em indústrias químicas foram simuladas em laboratório com a utilização de soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas concentrações de 20 % (m/v) e 40 % (m/v) e de NaCl na concentração de 3,5 % (m/v). As mesmas condições foram

adotadas nos ensaios de potencial vs. tempo, imersão total e impedância eletroquímica.

#### *Imersão Total*

O ensaio de imersão total foi realizado de acordo com a ASTM D6943-15. O potencial em circuito aberto (EOCP) foi monitorado durante o período de imersão até o surgimento das primeiras falhas.

#### *Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)*

Para a realização dos ensaios foi utilizado potenciostato da AUTOLAB do tipo Multi Autolab Cabinet. Utilizou-se uma célula eletroquímica com abertura lateral de 1 cm<sup>2</sup>, no qual o corpo de prova revestido foi o eletrodo de trabalho, o eletrodo de platina foi usado como contra eletrodo e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Adotou-se tempo inicial de 3600 s para a estabilização do sistema. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

(EIE) foram realizadas na faixa de frequência de 10 mHz até 100 KHz e uma amplitude de 10 mV. Para evitar qualquer interferência externa ao sistema durante as medidas, a célula de medida foi colocada no interior de uma gaiola de Faraday.

### 3. Resultados

#### 3.1. Caracterização dos revestimentos

A integridade da película foi previamente analisada com o intuito de evitar qualquer defeito na superfície. As amostras que possuíam trincas, bolhas ou porosidades foram prontamente descartadas.

As medidas foram feitas de acordo com a ABNT NBR 10443, que estabelece a realização de 12 medidas de espessura seca. São eliminadas a menor e maior medida e assim realiza-se a média aritméticas das 10 medidas restantes. As medidas de espessura seca dos revestimentos testados estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Medidas de espessura, ultra microdureza e resistência à tração *Pull Off*

Amostra	Espessura Seca (µM)		Ultra Microdureza Vickers (Hv)		Resistência à Tração Pull Off (Mpa)	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
TEN 100 (100 µm)	98,2	2,14	20,8	0,175	4,75	1,11
TEN 300 (300 µm)	309	4,53	16,5	0,262	5,14	1,12
TEC 100 (100 µm)	108	3,57	17,2	0,574	6,10	1,12

Verifica-se na Tabela 2 pouca variação de espessura em torno da média, isto se deve ao controle das variáveis durante a aplicação do revestimento e conseqüentemente da inspeção de todos os corpos de provas. Nota-se que em ambientes industriais é difícil a

obtenção de valores exatos para a espessura seca, haja vista a influência das diversas variáveis durante o processo de pintura.<sup>8</sup> Nesse sentido, considerando a praticidade e funcionalidade do processo são aceitas

pequenas variações em torno das médias nas medidas realizadas.

Os resultados obtidos no ensaio de ultra microdureza Vickers são apresentados na Tabela 2. A amostra TNL100 apresentou o maior valor de microdureza, 20,8 HV, sendo o maior valor observado entre as amostras testadas. Observou-se grande variação entre durezas das amostras da película epóxi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A amostra 300 µm de espessura apresentou dureza 21 % menor em relação a de 100 µm. Assim, para as tintas epóxi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verifica-se que o aumento da espessura da tinta, dentro dos limites estabelecidos no boletim técnico do produto, promoveu a redução em sua dureza.

Korsunsky<sup>9</sup> revela que a ultra microdureza é influenciada diretamente pelo tipo do substrato metálico, pré-carga de realização dos ensaios e características da película. Haja vista a similaridade entre os revestimentos, tendo a variação apenas na espessura. Pode-se inferir que a redução da dureza é um indicio do enfraquecimento das ligações químicas existentes entre os pigmentos e a matriz polimérica, devido ao aumento da espessura e distanciamento do substrato. Outros trabalhos desenvolvidos<sup>10,11</sup> também observaram maiores valores de dureza para os revestimentos com menores espessuras.

Mesmo tendo a mesma espessura, a amostra TNL 100 apresentou valores 17 % superiores aos obtidos na película TEC 100. Essa diferença pode ser associada à qualidade dos filmes devido à presença de pigmentos, aditivos e outros componentes presentes no corpo da tinta.

As propriedades mecânicas dos revestimentos estão relacionadas tanto com a estrutura molecular das películas quanto com a presença de pigmentos e aditivos.<sup>12,13</sup> Segundo Schawalm,<sup>14</sup> a obtenção de tintas com valores elevados de dureza favorece a sua resistência a avarias como arranhões e

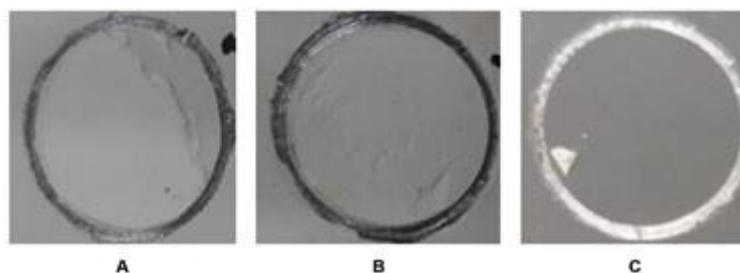
perfurações na película. Entretanto, é importante avaliar a dureza para cada aplicação do revestimento, pois quanto maior a dureza, maior também será a fragilidade e menor a flexibilidade da película, muito importantes em aplicações específicas.

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à tração estão descritos na Tabela 2. A amostra com tinta convencional apresentou maior resistência à tração dentre as amostras avaliadas. Como a preparação das amostras foram criteriosamente idênticas, a diferença entre os resultados indica a influência de outros fatores como: pigmentos, aditivos secantes, aglomerantes, entre outros. Nesse sentido, existem indícios que a amostra TEC apresenta maior aderência ao substrato metálico que a tinta epóxi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Estudos realizados com tintas epóxi obtiveram valores de resistência à tração *Pull Off* entre 2,1 MPa e 4 Mpa.<sup>15,16</sup> Os resultados obtidos com a tinta convencional e com a tinta epóxi com adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram superiores aos encontrados na literatura, esse resultado pode ser atribuído aos pigmentos presentes na tinta, à preparação do revestimento, a propriedade de barreira atribuída a resina epóxi e também às condições nas quais os revestimentos foram submetidos.

A ISO 4624 classifica as falhas do ensaio de *Pull Off* em adesiva ou coesiva. As falhas adesivas acontecem em duas situações: quando a película é inteiramente destacada do substrato metálico ou quando a tinta é parcialmente removida. A falha coesiva ocorre quando a tinta não destaca do substrato, ocorrendo o rompimento dentro da própria camada de tinta.

Após a realização dos ensaios foi feita a análise macroscópica da região da falha do revestimento. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos nos testes de resistência a tração *Pull Off*.



**Figura 1.** Resultado do teste de tração *Pull Off*. A) TNL100; B) TNL300; C) TEC100

Os resultados obtidos no ensaio de *Pull Off* são influenciados pelo tipo de falhas apresentadas no revestimento. As falhas podem ser adesivas ou coesivas e são especificadas pela norma ASTM D4541.

As amostras dos revestimentos de epóxi- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram falhas do tipo Y/Z, entre o adesivo e o carretel. Ou seja, a película permaneceu aderente ao substrato metálico durante a realização do teste. Esse mesmo resultado foi observado por Miranda [17] em tintas epóxi pigmentadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A amostra com o revestimento convencional, diferentemente das demais, apresentou a falha do tipo -Y, entre a última camada e o adesivo. Ou seja, a película permaneceu aderente ao substrato metálico, porém o adesivo descolou da tinta e manteve-se no carretel. Esse tipo de falha pode representar a dificuldade para a tração de uma camada subsequente de tinta na amostra TEC100.

### 3.2. Ensaios de imersão em câmaras e soluções

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para as amostras sem e com incisão, após 3500 h no ensaio de névoa salina, em conformidade com a norma ASTM B117.

Após 3500 h de exposição na atmosfera da câmara salina não foram verificadas

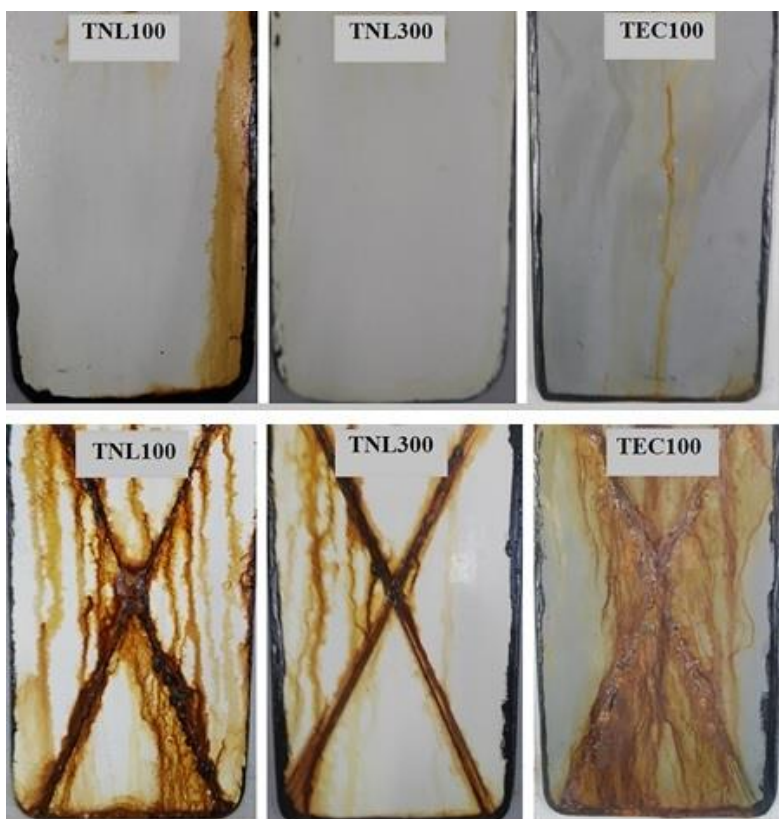
alterações na estrutura das películas sem incisão. Todas as amostras permaneceram com suas características originais, havendo uma ligeira corrosão nas extremidades dos corpos de prova, em decorrência de falhas de cobertura da película nas respectivas áreas.

Todas as amostras com incisão apresentaram diferentes níveis de corrosão na região da incisão após as 3500 h de ensaio. As amostras revestidas com a tinta epóxi- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram alto grau de corrosão na região da incisão. Verificou-se, no entanto, que a corrosão não afetou as regiões protegidas pela película. O processo corrosivo na região da incisão não influenciou as características protetivas da tinta na superfície da amostra, que não apresentou descamação, trincas ou bolhas.

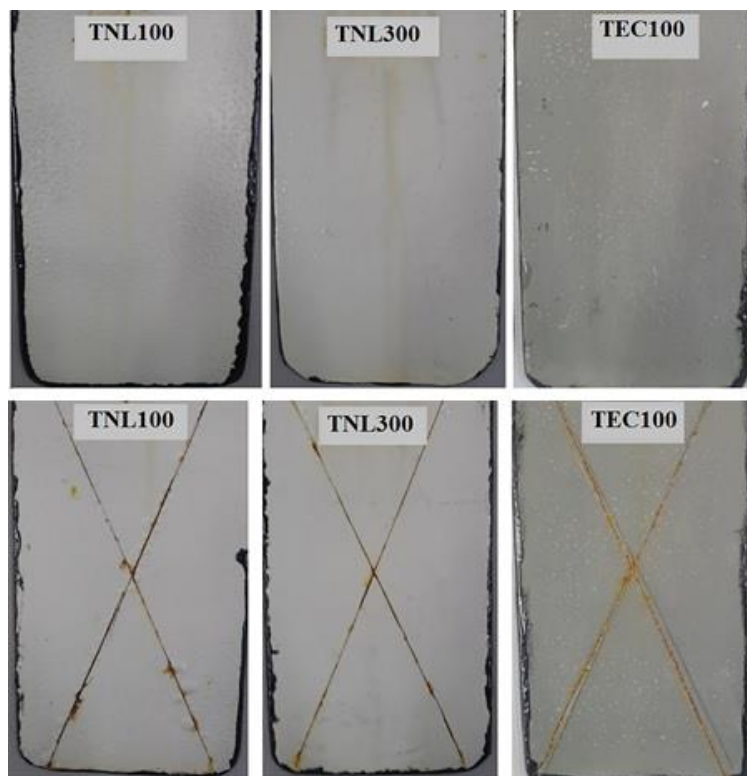
A amostra revestida com a tinta convencional foi a que apresentou o maior grau de corrosão na região da incisão. Entretanto, o processo corrosivo também não se propagou para região protegida pela película. Nesse sentido, não foram verificadas bolhas, descamação ou trincas no revestimento. Verificou-se uma perda ligeira de brilho e tonalidade, e corrosão leve nas extremidades dos corpos de provas.

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos após 3500 h no teste de 100 % umidade para as amostras, conforme a norma ASTM 2247.





**Figura 2.** Resultados do ensaio de névoa salina após 3500 h, sem e com incisão



**Figura 3.** Resultados do ensaio 100 % umidade após 3500 h, sem e com incisão



Após a realização do ensaio foi verificado o empolamento de todas as amostras avaliadas, diferindo-se entre as amostras, em tamanho e densidade de distribuição nas superfícies. O empolamento é definido pela ABNT NBR 15156 como um defeito estrutural na película de uma tinta, caracterizado pelo surgimento de saliências que variam em tamanho e intensidade, comprometendo a performance do sistema de pintura.

A amostra TNL100 apresentou o empolamento médio de tamanho 4. Esse mesmo grau de empolamento foi observado nas amostras TLN300, porém com baixa frequência de ocorrência. As películas mantiveram-se inalteradas após o ensaio, não sendo verificado a ocorrência de descamação, trincas, e modificações no brilho e tonalidade.

A amostra TEC100 apresentou bolhas em toda a superfície da película, de acordo com a norma, verificou-se que o empolamento foi médio com bolhas de tamanho 4. Não foram verificadas evidências do processo corrosivos, ou outros tipos de falha nos corpos de provas.

As amostras com incisão apresentaram empolamento em todas as películas avaliadas com tamanhos e densidades de bolhas diferentes em cada amostra. As amostras TNL100 apresentaram dois tipos de bolhas em sua superfície. Nas regiões próximas da incisão as bolhas apresentaram um tamanho

2 em baixa quantidade. Nas outras áreas do corpo de prova as bolhas possuíam um tamanho menor, 4, em maior quantidade. Verificou-se leve corrosão na região da incisão, desprotegida pelo filme.

A amostra TNL300 foi a que apresentou o melhor comportamento dentre as amostras avaliadas. Houve o empolamento na superfície, porém em níveis menores. As bolhas apresentaram tamanho 4 com baixa quantidade houve leve corrosão na região da incisão. A amostra TEC100 teve um comportamento similar a amostra TNL100. As bolhas apresentaram tamanho 4 e corrosão leve na região de incisão após a exposição na câmara úmida.

Verificou-se que as amostras com espessura de 100  $\mu\text{m}$  de ambos os revestimentos não apresentaram boa resistência em ambientes de alta umidade, mesmo não sendo verificada a incidência de outros tipos de falhas. O revestimento TNL300 manteve a sua integridade, não sendo afetado pela ação do ambiente.

A Tabela 3 apresenta o tempo até o início das falhas e o tempo total de ensaio nos corpos de prova imersos nas soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas concentrações de 20 % (m/v) e 40 % (m/v) e a solução de NaCl na concentração de 3,5 % (m/v).

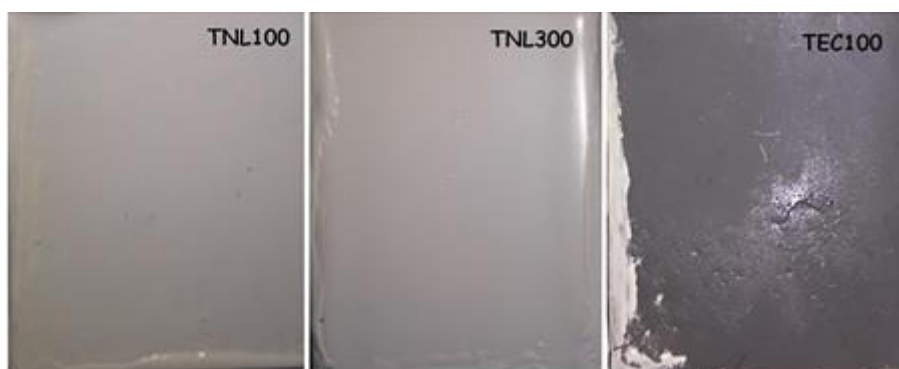
**Tabela 3.** Tempo de ensaios e tempo até ocorrer falhas das amostras imersas nas soluções de 20 % (m/v)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40 % (m/v)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 3,5 % (m/v) NaCl

Solução	Amostra	Tempo até o Início da Falha (H)	Tempo de Ensaio (H)
20 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	TNL100	Sem Falhas	Sem falhas
	TNL300	Sem falhas	Sem falhas
	TEC100	480	732
40 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	TNL100	Sem falhas	Sem falhas
	TNL300	Sem falhas	Sem falhas
	TEC100	490	768
3,5 % NaCl	TNL100	Sem falhas	Sem falhas
	TNL300	Sem falhas	Sem falhas
	TEC100	Sem falhas	Sem falhas

Não houveram alterações das características das amostras TNL100 e TNL300 após 3000 h de imersão na solução de 20 % (m/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Também não foram observadas formação de bolhas, corrosão, trincas, delaminação ou gizamento da película. O brilho e a tonalidade das amostras permaneceram inalterados após o teste. Assim, verificou-se o excelente comportamento do revestimento de epóxi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em imersão nessa solução. A amostra TEC100 apresentou comportamento diferente

das amostras TNL. Após 480 h de ensaio surgiram bolhas na película de baixa frequência e tamanho 4, conforme ISO 4628. Na sequência apareceram algumas trincas e foi observado a descamação do revestimento. O teste foi interrompido com 732 h, sendo identificado o processo acelerado de corrosão do substrato sob a película.

A Figura 4 apresenta os corpos de provas após o ensaio de imersão total em solução de 20 % (m/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 4.** Corpos de provas após imersão na solução de 20 % (m/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Após 3000 h em imersão na solução de 40 % (m/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as amostras TNL100 e TNL300 não apresentaram sinais da ocorrência de processos corrosivos. Os revestimentos permaneceram com sua estrutura inalterada, entretanto, após o teste foi identificado a alteração acentuada no brilho com perda da tonalidade da película. Verificou-se que as amostras TNL100 e TNL300 sofreram uma redução do brilho, se tornando opacas com uma tonalidade amarelada, diferente do branco original do revestimento. Malinowski<sup>18</sup> também observou mudança na tonalidade da tinta epóxi após imersão em solução de ácido sulfúrico, não tendo sido evidenciadas falhas após 2160 h de ensaio.

A amostra TEC100 não apresentou um bom comportamento quando submetida a imersão total em 40 % (m/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Durante a

realização do teste, foram verificadas falhas no revestimento oriundas da corrosão do substrato metálico e da própria resistência química da película. Após 490 h surgiram bolhas na superfície revestida. Inicialmente as bolhas apresentaram média densidade e tamanho 2. Ressalta-se que a presente normativa define tamanhos para as bolhas que variam de 2 a 8, sendo o número 2 a maior delas. Na sequência do ensaio surgiram trincas e foi verificada a descamação do revestimento. Após 768 h o teste foi finalizado e identificou-se o processo corrosivo acelerado do substrato metálico sob a película.

A Figura 5 apresenta os corpos de provas após o ensaio de imersão total em solução de 40 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 5.** Corpos de provas após imersão na solução de 40 % (m/v)  $H_2SO_4$

Após 3000 h de imersão em solução de 3,5 % (m/v) de NaCl, não foram verificadas quaisquer evidências de alterações nas características das amostras. Os revestimentos permaneceram inalterados, apresentando, portanto, um bom

comportamento em imersão para a solução de 3,5 % (m/v) NaCl.

A Figura 6 mostra os resultados do teste de imersão total em solução de 3,5 % (m/v) para as amostras.



**Figura 6.** Corpos de provas após imersão na solução de 3,5 % (m/v) NaCl

Os resultados do ensaio de imersão evidenciaram a superioridade do revestimento epóxi- $Nb_2O_5$  em relação ao revestimento convencional, isso se deve principalmente a dois fatores: a maior proteção por barreira oferecida pelo revestimento epóxi- $Nb_2O_5$  e ao pigmento anticorrosivo de pentóxido de nióbio. Em todas as soluções estudadas o revestimento convencional apresentou falhas na proteção por barreira o que ocasionou a formação de

bolhas, falhas no revestimento e a consequente corrosão do substrato.

### 3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os resultados dos ensaios por espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras nas soluções estudadas estão representados nas Figuras 7 a 9.

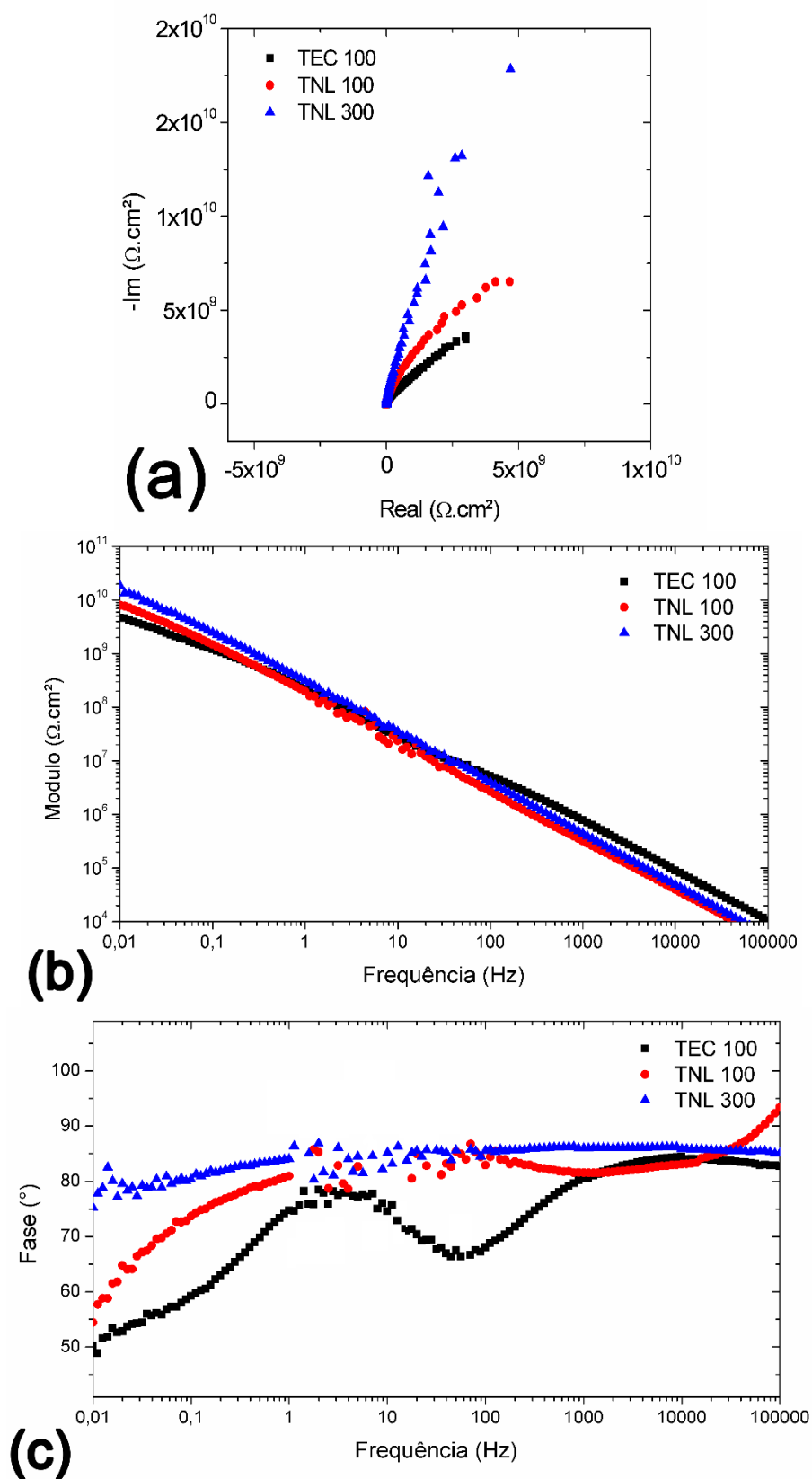


Figura 7. Impedância eletroquímica para solução de 20 % (m/v)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (a) Diagramas de Nyquist, (b) Módulo de Bode e (c) Ângulo de fase de Bode

Os diagramas de EIE representam os fenômenos ocorridos na interface metálica, em todas as camadas do revestimento. Verifica-se que para a solução de 20 % (m/v)  $H_2SO_4$ , a amostra TNL300 apresentou uma configuração semelhante a uma reta quase paralela ao eixo imaginário, caracterizando assim um revestimento com proteção por barreira ideal. Silva,<sup>19</sup> revela que uma tinta que possui a propriedade de barreira perfeita, apresentando características resistivas ideais, apresenta uma reta paralela ao eixo

imaginário. As amostras TNL100 e TEC100 apresentaram ligeira tendência na formação de um arco capacitivo. Esse resultado indica o início da permeação do eletrólito, que ao entrarem em contato com a interface metal/revestimento, promove o início do processo corrosivo.

A Tabela 4 apresenta os valores de impedância obtidas no diagrama e Nyquist para a frequência mínima de teste nas soluções estudadas.

**Tabela 4.** Dados das curvas de impedância eletroquímica para uma frequência específica

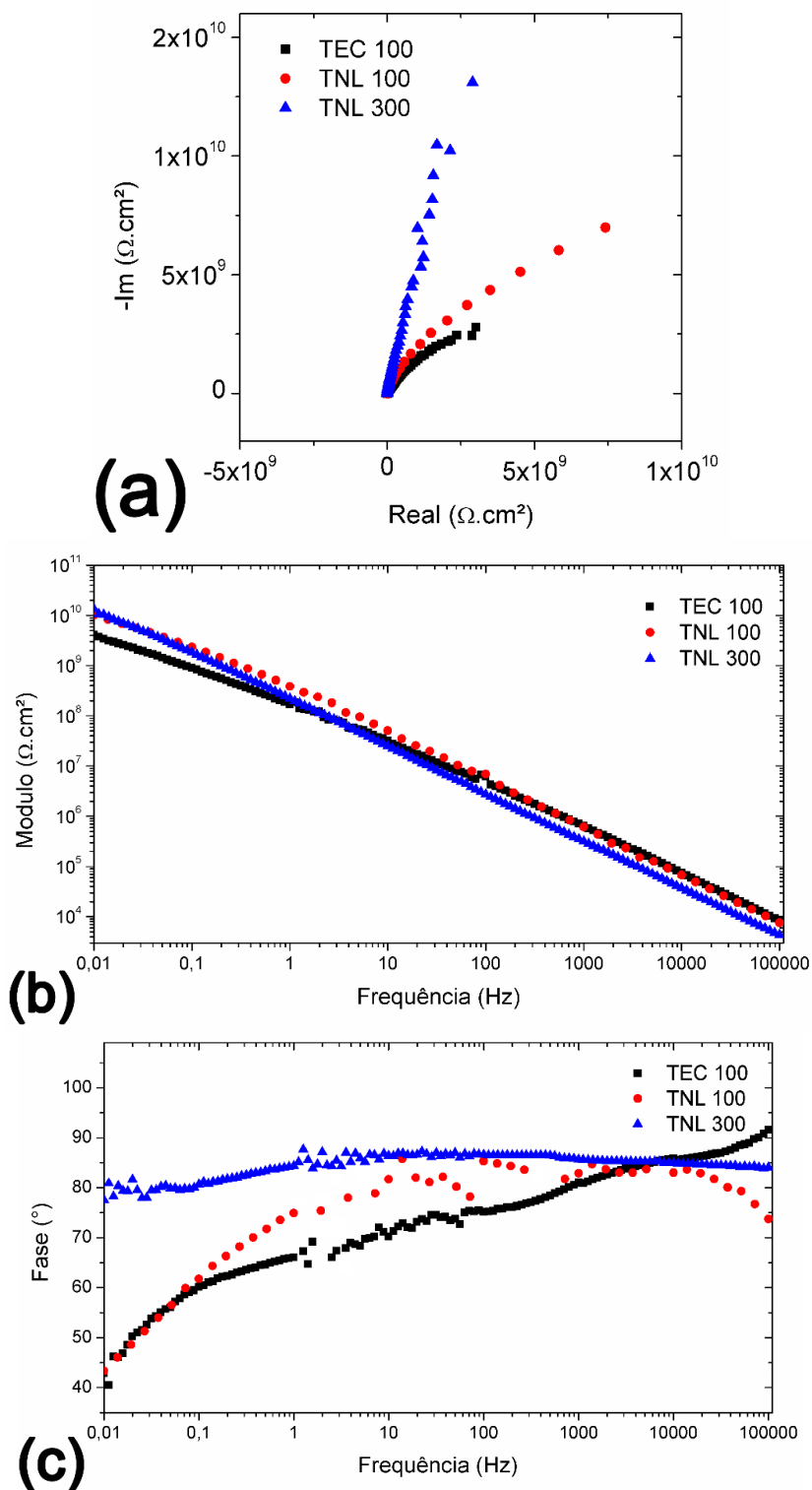
Solução	Amostra	Frequência (Hz)	Impedância ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Real ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Imaginária ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
20 % $H_2SO_4$	TNL300	0,01	4,695E9	1,782E10	1,843E10
	TNL100	0,01	4,126E9	6,524E9	8,014E9
	TEC100	0,01	2,999E9	3,603E9	4,688E9
40 % $H_2SO_4$	TNL300	0,01	2,894E9	1,310E10	1,341E10
	TNL100	0,01	7,409E9	6,999E9	1,0186E10
	TEC100	0,01	3,007E9	2,791E9	4,103E9
3,5 % NaCl	TNL300	0,0099	1,580E10	1,752E10	2,359E10
	TNL100	0,0099	2,232E10	1,734E10	2,827E10
	TEC100	0,0099	4,126E9	6,524E9	8,014E9

Comparando-se os revestimentos submetidos a EIE em solução de 20 % (m/v)  $H_2SO_4$  pode-se constatar que o maior valor de impedância foi obtido para a amostra TNL300 seguido por TNL100 e TEC100 conforme apresentado na Tabela 4. No diagrama de módulo de Bode 7 (b) nota-se uma similaridade no comportamento das amostras para as regiões de alta frequência (1 kHz a 100 kHz) quando imersos em solução de 20 % (m/v)  $H_2SO_4$ , com os valores das componentes real e imaginária da ordem de 100 k $\Omega$ . Nas regiões de baixas frequências (0,01 Hz a 1 Hz) os valores de impedância foram muito similares entre as amostras TNL300 e TNL100, com destaque para a amostra TNL300 que apresentou o maior valor de impedância

evidenciando assim a sua maior capacidade de proteção anticorrosiva por barreira.

Na Figura 7 (c), diagrama de ângulo de fase de Bode, observa-se que nas regiões de alta frequência todas as amostras se aproximaram do ângulo de 90°. Com o aumento do tempo de imersão, para baixas e médias frequências as amostras TEC100 e TNL100 apresentaram ângulos próximos de 50° e 60° respectivamente, sugerindo modificações em decorrência da aceleração nos processos de transferência de cargas na interface da película e solução. A amostra TNL300 por sua vez manteve-se constante próximo de 90° indicando a manutenção das características iniciais resistivas da película protetora. Esses resultados corroboram com os obtidos nos testes eletroquímicos de imersão e potencial

vs. tempo, indicando um melhor amostra TNL300 em solução de 20 % (m/v) comportamento protetor anticorrosivo da  $H_2SO_4$ .



**Figura 8.** Impedância eletroquímica para solução de 40 % (m/v)  $H_2SO_4$ . (a) Diagramas de Nyquist, (b) Módulo de Bode e (c) Ângulo de fase de Bode



Verifica-se na Figura 8 (a) que as amostras imersas na solução de 40 % (m/v)  $H_2SO_4$  apresentaram um comportamento similar às imersas em solução de 20 % (m/v)  $H_2SO_4$ . A amostra TNL300 apresentou uma configuração similar a uma reta paralela ao eixo imaginário, se comportando como uma película impermeável, impedindo assim, o contato do eletrólito com o substrato metálico. As amostras TNL100 e TEC apresentaram a tendência de formação de um arco capacitivo, o que indica por sua vez a passagem de eletrólito pela película até o substrato, com a formação de sais ionicamente condutores,<sup>20</sup> entretanto, a amostra TNL100 apresentou valores de impedância ligeiramente superiores aos da amostra TEC100 como verificado na Tabela 4.

Verifica-se na Tabela 4 que a amostra TNL300 apresentou os maiores valores de impedância, seguida por TNL100 e TEC100 respectivamente, quando imersas na solução de 40 % (m/v)  $H_2SO_4$ .

Através da análise do diagrama de módulo de Bode (Figura 8 (b)) pôde-se verificar que as amostras testadas em solução de 40% (m/v)  $H_2SO_4$  apresentaram comportamento similar nas regiões de alta frequência (1 kHz a 100 kHz), com impedância da ordem de 10 k $\Omega$ . Nas regiões de baixa frequência (0,01 Hz a 1 Hz) as amostras TNL300 e TEC100 apresentaram valores de impedância ligeiramente superiores a amostra TNL100. Esses resultados implicam na capacidade mais resistivas das amostras TNL300 e TEC 100, em relação a amostra TNL100, o que contradiz os ensaios eletroquímicos de imersão total e potencial vs. tempo, em que a amostra TNL100 apresentou melhor capacidade protetiva em relação a TEC100.

O diagrama de ângulo de fase de Bode (Figura 8 (c)) para a solução de 40 % (m/v)  $H_2SO_4$  indica que para as regiões de alta frequência as amostras TNL100 e TNL300 o ângulo de fase se aproximou de 90°. Quando verificamos as regiões de baixa frequência, no entanto, somente a amostra TNL300 se manteve constante, o que sugere a manutenção da resistividade da película para essa solução. As amostras TNL100 e TEC100,

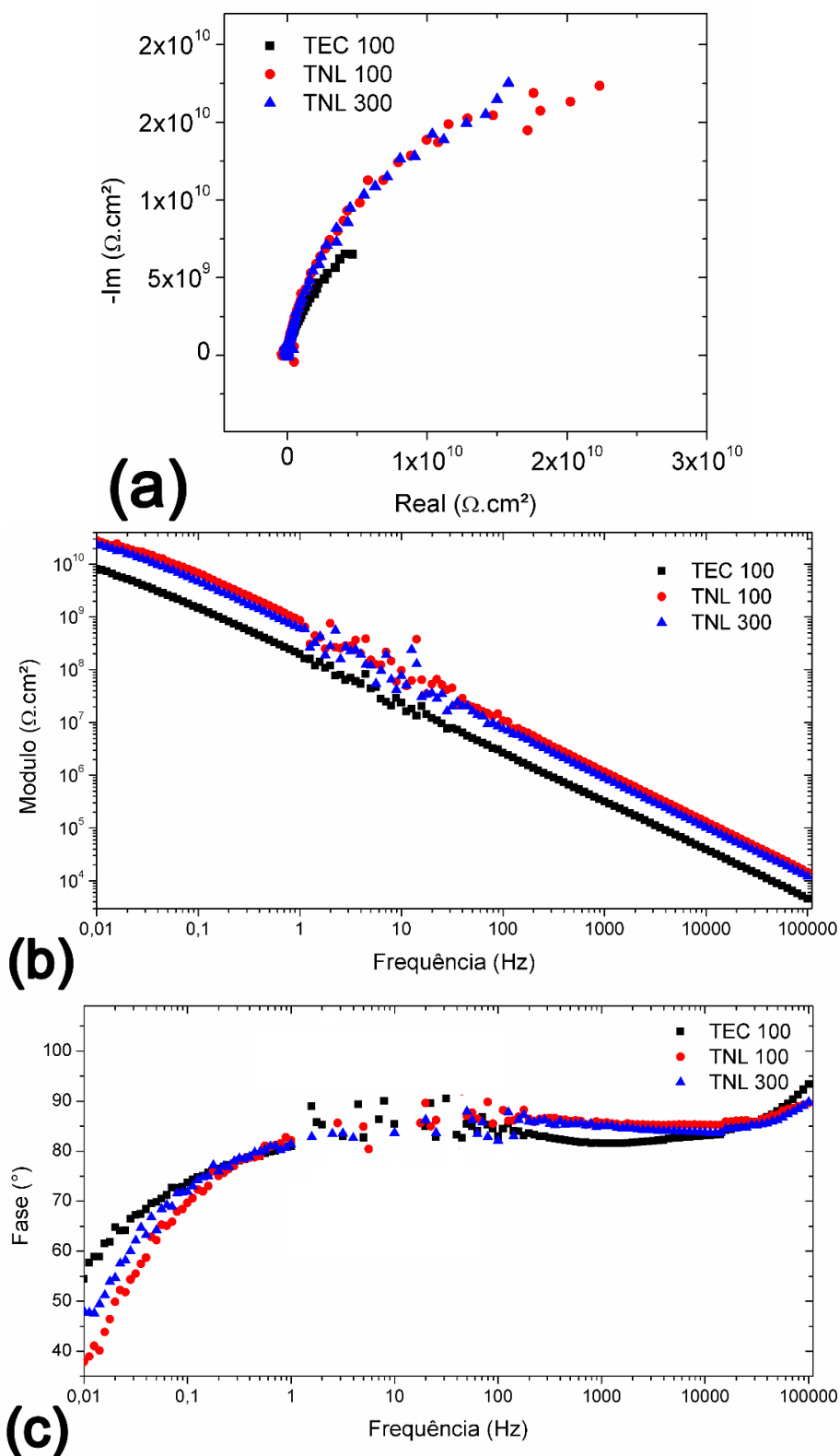
por sua vez, tiveram ângulos próximos a 40°, sendo diferente dos ângulos nas altas frequências, o que indica a aceleração dos processos de transferência de carga na interface entre película e eletrólito.

Na Figura 9 (a) é possível observar a ligeira tendência na formação de um único arco capacitivo em todas as amostras, esses resultados indicam que desde o início da imersão ocorre a passagem de eletrólito pela película atingindo o substrato, com a formação de óxidos na interface metal/revestimento. De forma antagônica, Miranda<sup>17</sup> identificou através dos ensaios de impedância eletroquímica em solução de cloreto de sódio, que a película epóxi-Nb2O5 se manteve impermeável durante a realização dos testes.

A formação de um arco capacitivo nos ensaios de tintas quando imersas na solução de cloreto de sódio também foi observado em outros trabalhos publicados.<sup>21,22,23</sup> A penetração do eletrólito nesse caso acontece de forma imediata, como foi observado no ensaio de potencial vs. tempo, levando então à formação do arco capacitivo. De acordo com Wang *et al.*<sup>24</sup> o raio do arco capacitivo diminui gradualmente com o aumento da concentração de íons cloreto (Cl<sup>-</sup>), indicando a aceleração da taxa de corrosão. Verificou-se que as amostras TNL300 e TNL100 apresentaram valores de impedância muito semelhantes e superiores a amostra TEC100 para essa solução, como pode ser observada na Tabela 4, evidenciando o melhor desempenho da tinta epóxi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nesse meio.

Nas regiões de alta frequência do diagrama de Módulo de Bode (Figura 9 (b)) as amostras TNL300 e TNL100 possuíram os maiores valores para as componentes imaginária e real da impedância com valores de em torno de 10 k $\Omega$ . A amostra TEC100 apresentou valor ligeiramente inferior. Nas regiões de baixa frequência as amostras TNL300 e TNL100 apresentaram os maiores valores de impedância, indicando a maior característica capacitiva para essas amostras nessa solução. No diagrama de ângulo de fase de Bode (Figura 9 (c)), verifica-se que nas regiões de

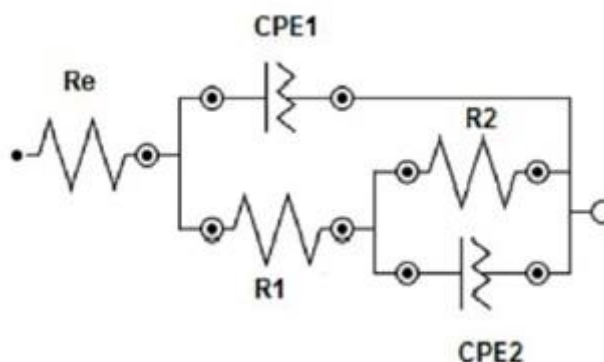
alta frequência e baixa frequência os ângulos de todas as amostras mantiveram-se constantes e próximos de 90°, sugerindo a manutenção do poder capacitivo das películas protetoras nessa solução.



**Figura 9.** Impedância eletroquímica para solução de 3,5 % (m/v) NaCl. (a) Diagramas de Nyquist, (b) Módulo de Bode e (c) Ângulo de fase de Bode

Os circuitos equivalentes propostos foram ajustados em conformidade com os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, para as soluções de 20 % (m/v)  $H_2SO_4$ , 40 % (m/v)  $H_2SO_4$  e 3,5 % (m/v) NaCl. Os ajustes realizados utilizaram o elemento de fase constante (CPE) para a dupla camada elétrica e para a interface substrato metálico-película. A Figura 10 apresenta o circuito

equivalente proposto em que  $R_e$  representa a resistência da solução, CPE1 a capacitância da camada, mas externa do filme passivo e R1 a resistência a transferência de cargas da região dos processos entre a interface da película e o eletrólito. Os elementos CPE2 e R2 correspondem a capacitância e a resistência da interface substrato metálico e película.<sup>19,25,26</sup>



**Figura 10.** Circuito equivalente proposto para ajuste dos dados experimentais na EIE nas amostras TNL100, TNL300 e TEC 100 nas soluções de 20 % (m/v)  $H_2SO_4$ , 40 % (m/v)  $H_2SO_4$  e 3,5 % (m/v) NaCl

#### 4. Conclusões

Os experimentos realizados evidenciaram a redução da dureza com o aumento da espessura. A redução da dureza também está relacionada com as características das ligações químicas da película, esse efeito foi verificado através da comparação dos resultados obtidos nas amostras TNL100 e TEC100. Estas amostras possuem a mesma espessura, porém, a amostra TEC100 apresentou valor de microdureza superior dentre todas as amostras avaliadas.

A amostra TEC100 apresentou maior resistência a tração *Pull Off*. As amostras TNL100 e TNL300 permaneceram aderente ao substrato metálico durante a realização do teste *Pull Off*, apresentando falhas do tipo Y/Z, entre o adesivo e carretel. Já a amostra TEC100 apesar de ter apresentado melhores resultados, apresentou falha do tipo -Y, entre a última camada e o adesivo, ou seja, o adesivo descolou da tinta e se manteve

aderente ao carretel. Esse tipo de falha pode representar a dificuldade para a adesão de uma camada subsequente de tinta na amostra TEC100.

Todos os revestimentos avaliados apresentaram bom comportamento após 3500 h no ensaio de névoa salina, não tendo sido identificado nenhum tipo de falha. No entanto, nas amostras com a incisão em sua superfície houve corrosão acentuada, não se propagando, porém, para o restante das películas.

No ensaio na câmara úmida, verificou-se que as amostras com espessura de 100  $\mu m$  de ambos os revestimentos não apresentaram boa resistência em ambientes de alta umidade, apresentando a formação de bolhas na superfície da película. O revestimento TNL300 manteve a sua integridade, não sendo afetado pela ação do ambiente.

O teste de imersão total evidenciou que em solução de 20 % (m/v) e 40 % (m/v) de  $H_2SO_4$ , as amostras do revestimento epóxi- $Nb_2O_5$  apresentaram excelente

comportamento não tendo sido verificado nenhuma alteração nas películas. Entretanto, as amostras do revestimento convencional não mostraram bons resultados, sendo verificado falhas prematuras nas películas. Todas as amostras apresentaram boa resistência quando imersas na solução de 3,5 % (m/v) NaCl.

Os ensaios de EIE realizados indicaram a dualidade protetora dos revestimentos, atuando como proteção por barreira e inibidor do processo corrosivo, por meio dos respectivos pigmentos. Ressalta-se, porém, que as amostras pigmentadas com nióbio apresentaram desempenhos superiores, expressos nos gráficos de Nyquist, Bode e ajuste de circuito equivalente.

Verificou-se que a película TNL300 obteve o melhor comportamento protetor dentre as amostras em todas soluções. A amostra TNL100 por sua vez teve desempenho superior à TEC100, evidenciando assim a maior capacidade protetora dos revestimentos de nióbio quando comparadas com tintas epóxi convencionais.

## Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada por CAPES, CNPq, FAPEMIG, AMG Brasil e UFSJ.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Roberge, P.; *Handbook of corrosion Engineering*, 1a. ed., McGraw-Hill: New York, 1999.
- <sup>2</sup> Gentil, V.; *Corrosão*, 6a. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2011.
- <sup>3</sup> Furtado, P.; *Pintura anticorrosiva de metais*. 1a. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2010.
- <sup>4</sup> Skale, S; Dolecek, V; Slemmik, M. Electrochemical impedance studies of corrosion protected surfaces covered by epoxy polyamide coating system. *Progress in organic coatings* **2008**, *62*, 387. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Kahrizangi, A. G. Corrosion behavior of modified nano carbon black/epoxy coating in accelerated conditions. *Applied surface science* **2015**, *331*, 115. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Pourbaix, M.; *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. NACE: Houston, 1974.
- <sup>7</sup> Miranda, L; Carvalho, L; Pereira, A. *United States Patente Nº US 2004/0132885 A1*, 2004.
- <sup>8</sup> Nunes, L; Lobo, A.; *Pintura industrial na proteção anticorrosiva*. 3a. ed. Interciência: Rio de Janeiro, 2012.
- <sup>9</sup> Korsunsky, A; Mcgurk, M; Bull, S; Page, T. On the hardness of coated systems. *Surface on coatings technology* **1998** *99*, 171. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Chicot, D; Lesage, J. Absolute hardness of films and coatings. *Thin solid films* **1995**, *254*, 123. [CrossRef]
- <sup>11</sup> SATO, K. The internal stress of coating films. *Progress in organic coatings*, **1980**, *8*, 143. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Zosel, A. Mechanical behaviour of coating films. *Progress in organic coatings* **1980**, *8*, 47. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Ferreira, M; Quintela, J; Camargo, S; Lachtermacher, M. Propriedades Mecânicas de Epóxis Utilizadas no recobrimento interno de olodutos e gasodutos. *Polímeros: Ciência e tecnologia* **2002**, *12*, 180. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Schwalm, R; Haußling, L; Reich, W. Tuning the mechanical properties of UV coatings towards hard and flexible systems. *Progress in organic coatings* **2007**, *32*, 191. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Vakili, H; Ramezanzadeh, R; Amini, R. The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coating. *Corrosion science* **2004**, *94*, 466. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Bajat, J; Miskovi, V; Stankovi, C; Popic, J. Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphated hot-dip galvanized steel.

*Progress in organic coatings* **2008**, 63, 201. [\[CrossRef\]](#)

<sup>17</sup> Miranda, L; Monteiro, D.; *Resumo da 8ª Conferência Técnica de equipamentos*, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

<sup>18</sup> Malinowski, S. A.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Brasil, 2013. [\[Link\]](#)

<sup>19</sup> Silva, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006. [\[Link\]](#)

<sup>20</sup> Leite, A. O. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2004. [\[Link\]](#)

<sup>21</sup> Sharer, Z.; Sykes, J. Insights into protection mechanisms of organic coatings from thermal testing with EIS. *Progress in Organic Coatings* **2012**, 74, 405. [\[CrossRef\]](#)

<sup>22</sup> Sahir, Z. S.; Sykes, J. M. Effect of temperature on the impedance response of coated metals. *Progress in Organic Coatings* **2014**, 77, 2039. [\[CrossRef\]](#)

<sup>23</sup> Conde, E. S. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2014. [\[Link\]](#)

<sup>24</sup> Wang, Y.; Cheng, G.; Wu, W.; Qiao, Q.; Li, Y.; Li, X. Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions. *Applied Surface Science* **2015**, 349, 746. [\[CrossRef\]](#)

<sup>25</sup> Rolon, R.; *Trabalho de Conclusão de Curso*. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.

<sup>26</sup> Verges, G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2005. [\[Link\]](#)