AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO DA TINTA EPÓXI-Nb₂O₅ EM ELEVADAS TEMPERATURAS E EM AMBIENTE ÁCIDO

Serenario, Maria Eduarda Dias ⁽¹⁾ (mediasserenario17@gmail.com), Santos, Bernardo Augusto Farah ⁽¹⁾ (bernardo.a.fs@hotmail.com), Sabará, Caio Vinícius Leão ⁽¹⁾ (caio.leao@oi.com.br), Santos, Luan Carreira ⁽¹⁾ (luancarreira777@gmail.com), Prachedes, Lucas Nascimento Santana ⁽¹⁾ (lucasntst@gmail.com), Miranda, Luiz Roberto Martins ⁽²⁾ (miranda@ecoprotec.com.br), Bueno, Alysson Helton Santos ⁽¹⁾ (alyssonbueno@ufs.edu.br)

⁽¹⁾ Universidade Federal de São João Del Rei – Departamento de Engenharia Mecânica - Praça Frei Orlando, 170, São João del Rei

⁽²⁾ Universidade Católica de Petrópolis - Departamento de Engenharia e Computação – Petrópolis - RJ

RESUMO: O trabalho teve como objetivo avaliar a resistência à corrosão da tinta epóxi-Nb₂O₅ submetida a ambientes agressivos e elevadas temperaturas. Para efeito de comparação, corpos de prova revestidos com a tinta epóxi-Nb₂O₅ e com uma tinta comercial foram parcialmente imersos por um período de 720 e 1440 horas em solução de H₂SO₄ na concentração de 40% (v/v) nas temperaturas de 25°C, 60°C e 80°C. Após o período de imersão foi realizada a análise da degradação, a caracterização mecânica e eletroquímica das amostras. Os revestimentos foram caracterizados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e avaliação da resistência mecânica por ensaio de Ultra Microdureza Vickers e de resistência à tração Pull-Off. Os resultados evidenciaram menor empolamento, fissuração, descamação e enferrujamento das amostras revestidas com a tinta epóxi-Nb₂O₅ quando comparadas às amostras da tinta epóxi comercial, contudo é importante ressaltar que o aumento da temperatura provocou a degradação da tinta epóxi-Nb₂O₅. A adição da temperatura provavelmente foi responsável por dois efeitos observados nos ensaios: a degradação da resina epóxi ao longo do tempo de imersão e à dissociação de íons do pentóxido de nióbio.

PALAVRAS-CHAVE: pentóxido de nióbio, tinta epóxi, revestimento anticorrosivo, altas temperaturas, ácido sulfúrico.

1. INTRODUÇÃO

Diversas metodologias vêm sendo propostas para solucionar os problemas originados pelos processos corrosivos. A técnica de pintura industrial assume um papel de destaque entre os métodos de proteção anticorrosiva, pois apresenta excelente versatilidade, facilidade de aplicação, manutenção, e custos aceitáveis, podendo ser alternativa protetora contra diversos tipos de agentes corrosivos (FURTADO, 2009).

Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico no setor de tintas tem sido intenso, e os resultados obtidos com a pintura industrial no âmbito da proteção anticorrosiva são muito representativos, no entanto, as principais tintas do mercado não conseguem proteger completamente o substrato metálico em ambientes de alta agressividade (SERENÁRIO et al., 2019).

Os revestimentos epóxi tem sido amplamente utilizados devido a sua versatilidade, excelente resistência a agentes químicos, adesão em substratos metálicos e alta durabilidade. Entretanto, os revestimentos epóxi são suscetíveis à penetração do eletrólito e podem sofrer degradação a longo prazo (HA; ALFANTAZI, 2015; ZHOU; LUCAS, 1999). Dessa forma, vários trabalhos buscam a modificação dos revestimentos epóxi com a incorporação de pigmentos anticorrosivos e de partículas sólidas para reduzir os defeitos existentes na interface entre a resina epóxi e o substrato metálico (BROSTOW; DUTTA; RUSEK, 2010; LONGHI et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

IX COEN – Congresso de Engenharias da UFSJ
Interconexão.

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tem recebido destaque como pigmento anticorrosivo e como aditivo em materiais devido à sua elevada resistência à corrosão em diversos meios, a sua aplicação em temperaturas elevadas, melhora na propriedade mecânica e por proporcionar uma melhor proteção por barreira em tintas (AEGERTER, 2001; CRAMER; CORVINO JR, 2006; MATHIEU et al., 2012; MIRANDA; CARVALHO; PEREIRA, 2006; PEHLIVAN, 2015). 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 das resinas epóxi e a inércia química do pentóxido de nióbio, o que promove a alta probabilidade de proteção anticorrosiva dessa classe de revestimentos, como comprovado pelo diagrama de Pourbaix (MIRANDA; CARVALHO; PEREIRA, 2006; POURBAIX, 1974).

De acordo com a literatura a temperatura possui influência significativa no desempenho de revestimentos a base de resina epóxi. A redução do desempenho dos revestimentos após exposição em temperaturas elevadas pode ser associada à redução da propriedade de barreira ou ainda à ineficiência do pigmento anticorrosivo da tinta (BODSTEIN, 2006; SAHIR; SYKES, 2014; SHARER; SYKES, 2012; VALENTINELLI et al., 2002).

O trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura e do tempo de imersão em solução de ácido sulfúrico no comportamento anticorrosivo da tinta epóxi- Nb_2O_5 e de uma tinta epóxi comercial. Essas condições foram escolhidas por serem parecidas com os ambientes encontrados nas indústrias químicas, onde as tintas epóxi comerciais são amplamente aplicadas. Ensaios de imersão em laboratório, caracterização visual e microscópica dos revestimentos, ensaios mecânicos e eletroquímicos foram realizados para verificar a influência da temperatura e da exposição em ambiente ácido no comportamento dos revestimentos estudados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A tinta epóxi- Nb_2O_5 (300 μm) e uma tinta epóxi comercial (200 μm) foram testadas (Tabela 1). Painéis de aço SAE 1020 (75 mm x 50 mm x 5 mm) foram usados como substrato. As amostras foram limpas e jateadas até o padrão Sa 2½ conforme a ISO 8501 (ISO INTERNATIONAL, 2007). Os revestimentos foram aplicados com trincha a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). As regiões menos resistentes como as bordas e os cantos dos painéis receberam uma demão extra de tinta.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras revestidas com tinta epóxi.

REVESTIMENTO	NOMENCLATURA	PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE	ESPESSURA SECA
Tinta epóxi- Nb_2O_5	TEN	Sa 2½	300 μm
Tinta epóxi comercial	TEC	Sa 2½	200 μm

2.1. Ensaio de imersão

Com o intuito de verificar o comportamento dos revestimentos em diferentes condições, as amostras foram submetidas ao ensaio de imersão em diferentes temperaturas, 25 °C, 60 °C e 80 °C. Os corpos de prova ficaram parcialmente imersos durante 720 e 1440 horas em uma solução ácida de

40% (v/v) de H_2SO_4 , simulando condições encontradas nas indústrias químicas. Os ensaios foram realizados com o intuito de avaliar o comportamento dos revestimentos na fase líquida, na fase gasosa e na interface líquido/gasosa. As condições de teste são dadas na Tabela 2. Foram adotados dois parâmetros na análise de falhas durante o ensaio. Os ensaios de imersão não foram interrompidos após o início da incidência de bolhas e mudanças na coloração, pois o objetivo era avaliar a eficiência da tinta até a sua falha total. Desta forma, ao se verificar descamação e deslocamento da tinta o ensaio foi interrompido.

Tabela 2. Condições de teste.

CONDIÇÃO	SOLUÇÃO	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (horas)
C1	40% H_2SO_4	25	720
C2		25	1440
C3		60	720
C4		60	1440
C5		80	720
C6		80	1440

2.2. Avaliação da degradação dos revestimentos

A análise dos revestimentos após o ensaio de imersão foi realizada de acordo com a norma ISO 4628 (ISO INTERNATIONAL, 2016), onde foi avaliada a formação e a intensidade de empolamento, fissuração, descamação e o enferrujamento na região de imersão e de vapor do aço revestido. Além disso, as amostras foram cortadas transversalmente na região de vapor e analisadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) usando um equipamento HITACHI TM 3000, para avaliar a degradação do revestimento e possíveis alterações na estrutura da tinta após o ensaio de imersão.

2.3. Ensaio de resistência mecânica

A dureza das películas foi verificada utilizando o teste de ultra microdureza Vickers com o auxílio de um microdurômetro Shimadzu, modelo DUH-211S. As indentações foram realizadas com uma carga de 500 mN, de acordo com a ASTM-E384 (INTERNATIONAL, 2017).

A resistência à tração dos revestimentos epóxi foram determinados utilizando o equipamento *Pull-Off* Defelsko modelo Positest AT-A, de acordo com a ASTM D 4541 (INTERNATIONAL, 2009). As medidas de dureza e de adesão das tintas foram realizadas na região de vapor das amostras, devido a degradação completa dos revestimentos na fase líquida. Todos os testes foram realizados em triplicata para garantir a repetibilidade das medidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Avaliação da degradação dos revestimentos

A Figura 1 apresenta as amostras do revestimento epóxi comercial (TEC) após o ensaio de imersão nas condições de temperatura e tempo estabelecidas na Tabela 2.

Figura 1. Corpos de prova TEC após imersão nas condições estudadas. A) C1; B) C2; C) C3; D) C4; E) C5; F) C6.

As amostras da tinta epóxi comercial (TEC) apresentaram falha em todas as condições estudadas, assim como a mudança acentuada na tonalidade da região de imersão dos corpos de prova. Quando submetidas aos ensaios de imersão à temperatura ambiente, condições C1 e C2 (Figura 1-A e 1-B), as amostras apresentaram a formação de bolhas na região de imersão dos corpos de prova, com incidência de trincas. As extremidades das amostras exibiram a formação de trincas que, na condição C2, ocasionou o deslocamento da tinta, deixando o substrato metálico exposto.

A tinta epóxi comercial apresentou degradação acelerada quando submetida ao ensaio de imersão na temperatura de 60°C. As condições C3 e C4 (Figura 1-C e 1-D) foram interrompidas quando completaram 720 horas de imersão, já que as amostras apresentaram deslocamento quase total do revestimento na região exposta à fase líquida. Foi possível verificar também a presença de trincas e bolhas em média densidade com tamanhos variando entre 1 e 2. Além da formação de bolhas e trincas, a película da tinta epóxi comercial se tornou quebradiça e porosa.

Quando submetidas aos ensaios à temperatura de 80 °C, as amostras TEC apresentaram degradação acelerada, sendo necessária a interrupção do ensaio antes do tempo previsto, após 624 horas (condição C5, Figura 1-E) e após 720 horas (condição C6, Figura 1-F). Foram observadas a

formação de bolhas em baixa densidade, de trincas nas extremidades e descamação do revestimento, deixando o substrato metálico exposto. A película da tinta comercial se tornou quebradiça após o ensaio e apresentou aparente redução de sua espessura.

As principais falhas observadas nas amostras após os ensaios de imersão se deram na fase líquida com perda total ou parcial da aderência do revestimento nessa região. Com o intuito de verificar o comportamento das películas após o ensaio de imersão, as amostras foram cortadas na região exposta à fase de vapor e a análise transversal dos revestimentos foi realizada. A Figura 2 apresenta um conjunto de imagens (A a F) com ampliações de 50x do corte transversal na região de vapor das amostras TEC expostas às condições estudadas (C REF a C6, respectivamente).

Figura 2. Micrografias obtidas por MEV das amostras TEC expostas às condições estudadas, aumento de 50x. A) Amostra em branco; B) C1; C) C2; D) C3; E) C4; F) C5; G) C6.

As microscopias realizadas nas amostras TEC sugerem que o aumento da temperatura pode ter levado à redução da espessura do revestimento, como pode ser observado na Figura 2-E e 2-F. Nas condições a 80°C (condições C5 e C6) a película apresentou redução acentuada de espessura, assim como a formação de trincas. Nas demais condições, não foram detectadas nucleações de fissuras, formação de vazios, redução da espessura ou a formação de bolhas no revestimento.

A Figura 3 apresenta as amostras do revestimento epóxi-Nb₂O₅ após o ensaio de imersão em solução de 40% (v/v) de H₂SO₄ nas condições de temperatura e tempo estabelecidas na Tabela 2.

Figura 3. Corpos de prova TEN após imersão nas condições estudadas, A) C1; B) C2; C) C3; D) C5; E) C6.

As amostras TEN submetidas aos ensaios à temperatura ambiente, condições C1 e C2 (Figura 3-A e 3-B), não apresentaram a formação de bolhas, trincas, fissuras ou enferrujamento. Foi observada apenas uma mudança acentuada da tonalidade da tinta na região de imersão do corpo de prova. Mudanças na tonalidade de tinta epóxi após imersão em solução de ácido sulfúrico são relatadas na literatura (MALINOWSKI, 2013; SERENÁRIO et al., 2019).

O ensaio de 720 horas em imersão na temperatura de 60 °C das amostras TEN, condição C3 (Figura 3-C), resultou na mudança da tonalidade da tinta na região de imersão do corpo de prova e na formação de bolhas de tamanho 5 em baixa densidade e de trincas nas extremidades da amostra, o que gerou um deslocamento nessas regiões. As falhas nas extremidades podem indicar que a camada extra de tinta aplicada não foi eficiente. As amostras testadas TEN por 1440 horas de imersão na temperatura de 60°C, condição C4, apresentaram uma formação acelerada de produtos de corrosão, o que inviabilizou a análise dos corpos de prova dessa condição.

As amostras TEN ensaiadas na temperatura de 80°C também não apresentaram resistência suficiente para que o ensaio fosse mantido pelo tempo estabelecido. A amostra da condição C5 (Figura 3-D) permaneceu em imersão por 624 horas, enquanto a amostra da condição C6 (Figura 3-E) permaneceu por 720 horas em imersão na solução de ácido sulfúrico. As duas condições apresentaram mudança na tonalidade da tinta assim como o deslocamento na região de imersão do corpo de prova. O deslocamento foi resultado da presença de trincas nas extremidades dos corpos de prova e da formação de bolhas em baixa densidade de tamanhos variando entre 4 e 5. Nenhum dos defeitos observados na região das amostras exposta à fase líquida se propagou para a região de vapor dos corpos de prova.

A Figura 4 apresenta um conjunto de imagens (A a E) com ampliações de 50x do corte transversal na região de vapor das amostras TEN expostas às condições estudadas (C1 a C6, excluindo a condição C4).

Figura 4: Micrografias obtidas por MEV das amostras TEN expostas às condições estudadas, aumento de 50x, A) Amostra em branco; B) C1; C) C2; D) C3; E) C5; F) C6.

Não foram identificadas alterações microscópicas ou morfológicas nas películas após os ensaios de imersão das amostras TEN nas condições estabelecidas na Tabela 2. Não foram observadas fissuras, formação de vazios, redução da espessura ou a formação de bolhas após os ensaios de imersão.

Os ensaios de imersão evidenciaram falhas na proteção anticorrosiva nas duas tintas ensaiadas. A redução do desempenho protetivo de tintas após exposição em ambientes de imersão com adição de temperatura já foi relatada na literatura por diversos autores (BODSTEIN, 2006; SILVA, 2013; VALENTINELLI et al., 2002; ZHANG et al., 2004). O aumento da temperatura provoca uma degradação mais acelerada do revestimento epóxi quando comparada ao comportamento em temperatura ambiente. A redução do desempenho das tintas em condições de temperatura elevada pode ter origens distintas, podendo ser associada à redução da propriedade de barreira da tinta ou à ineficiência do pigmento anticorrosivo da tinta (SAHIR; SYKES, 2014; SHARER; SYKES, 2012).

As amostras das duas tintas testadas apresentaram falhas devido à redução da propriedade de barreira. Esse comportamento se dá porque tintas à base de resinas comuns, como epóxi, alquídicas, vinílicas entre outras não apresentam resistência suficiente quando utilizadas em ambientes com umidade e com temperatura e podem apresentar porosidades que agem como um caminho aberto para o eletrólito atingir o substrato (BODSTEIN, 2006; HA; ALFANTAZI, 2015; HARE, 1994; LONGHI et al., 2017; ZHOU; LUCAS, 1999).

Segundo Zhou e Lucas (ZHOU; LUCAS, 1999), a água absorvida na resina epóxi, quando submetida em ambientes com elevada umidade e temperatura pode formar dois tipos de ligação de hidrogênio. A Figura 5-A apresenta uma ligação única de hidrogênio entre a rede de água e epóxi, correspondendo à água ligada do Tipo I. A água do Tipo I se difunde nas cadeias poliméricas da resina epóxi e perturba as forças de Van der Waals, resultando no aumento da mobilidade e no inchamento do seguimento da cadeia, nesse caso a água age como um plastificante. A Figura 5-B mostra o modelo quando moléculas de água formam múltiplas ligações de hidrogênio com as cadeias poliméricas da resina, nesse caso há a formação de água ligada do Tipo II, que tem energia de ativação

mais alta e é mais difícil de ser removida por dessorção. Os autores concluíram que o aumento de temperatura resulta em aumento do volume livre nos revestimentos facilitando a entrada de água no material. A entrada de água promove a plastificação do material quebrando ligações do tipo Van der Waals, mas também pode formar múltiplas ligações de hidrogênio com as cadeias poliméricas enrijecendo o material.

Figura 5. Esquema ilustrativo das possíveis ligações da água com as cadeias poliméricas da resina epóxi conforme proposto por (ZHOU; LUCAS, 1999).

Apesar das falhas observadas, foi possível verificar um comportamento anticorrosivo superior da tinta epóxi-Nb₂O₅. Quando testada em temperatura ambiente, a tinta epóxi-Nb₂O₅ apresentou um comportamento protetivo, tendo sido observado excelentes resultados em ambientes ácidos e com umidade (SERENÁRIO et al., 2019). O comportamento superior das amostras TEN pode ser relacionado ao pigmento anticorrosivo usado nessa tinta, o pentóxido de nióbio. A excelente resistência à corrosão do metal nióbio em diversos meios é atribuída, pela literatura, à presença de um filme superficial de óxido estável (Nb₂O₅), protetor e fortemente aderente que se forma instantaneamente ao ar (POURBAIX, 1974; QUELHAS, 2007). A inércia química do nióbio e de seus óxidos, de acordo com o diagrama de Pourbaix (Figura 6-A), é um dos pontos básicos que o torna um pigmento de alta eficiência para resistir aos diversos meios agressivos em temperatura ambiente (BODSTEIN, 2006; MIRANDA; CARVALHO; PEREIRA, 2006; POURBAIX, 1974). O diagrama de Pourbaix, no entanto, não explica o comportamento do metal nióbio quando submetido a temperaturas elevadas e em imersão em soluções ácidas. O diagrama de Pourbaix proposto por Asselin et. al. (ASSELIN; AHMED; ALFANTAZI, 2007) (Figura 6-B) inclui as regiões de estabilidade para o NbO³⁻ (metaniobato) e o Nb(OH)⁴⁺ (tetra-hidróxido de nióbio). Para Asselin et. al. (ASSELIN; AHMED; ALFANTAZI, 2007), apesar do metal nióbio formar um filme passivo em temperaturas abaixo de 95 °C, quando exposto em soluções concentradas de HCl e H₂SO₄ ele sofre o processo de corrosão gerado pela competição envolvendo a oxidação de Nb para Nb₂O₅ e a dissolução química de Nb₂O₅ para Nb(OH)⁴⁺.

Figura 6. A) Diagrama de Pourbaix do sistema Nb-H₂O, a 25°C e pressão de 1 atm de acordo com (POURBAIX, 1974); B) Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H₂O nas temperaturas de 25, 75 e 95 °C. (•) representa o potencial de corrosão à 75 °C e (◉) representa o potencial à 95 °C, de acordo com (ASSELIN; AHMED; ALFANTAZI, 2007).

Ainda de acordo com Asselin, Ahmed e Alfantazi (ASSELIN; AHMED; ALFANTAZI, 2007) à medida que ocorre o aumento da temperatura, a região de estabilidade do metaniobato (NbO₃⁻) aumenta e o equilíbrio químico entre Nb₂O₅ e NbO₃⁻ se desloca para valores mais ácidos. A dissolução do Nb₂O em soluções fortemente ácidas pode ser a razão da formação do tetra-hidróxido de nióbio (Nb(OH)₄⁺). A reação de dissolução em soluções ácidas (em pH abaixo de 0,5 a 25°C), poderia então prosseguir como uma dissolução química de pentóxido de nióbio metaestável ou uma dissolução eletroquímica de dióxido de nióbio.

Os resultados demonstraram que além da redução da propriedade de barreira dos revestimentos, a demão extra aplicada nas extremidades não foi eficiente, ou seja, ela não conseguiu impedir a degradação da tinta com subsequente descamação e deslocamento do revestimento na região exposta à fase líquida. A ineficiência da tinta nas extremidades dos corpos de prova é um reflexo da dificuldade de acesso à essa região durante a preparação superficial.

3.2. Propriedades mecânicas dos revestimentos

Não foi observado um comportamento linear nos resultados de microdureza e de resistência à tração *Pull-Off* das amostras TEC (Tabela 3), o que pode ser reflexo do número de bolhas que as amostras apresentaram em sua superfície, que dificultou a realização dos ensaios. Foi possível verificar que o aumento do tempo de imersão provocou uma redução na resistência à tração *Pull-Off* nas temperaturas testadas. Com o tempo de exposição as falhas da região de imersão se estenderam

para a região de vapor das amostras o que pode ter contribuído para a degradação das amostras TEC, por isso a maior incidência de falhas do tipo A/B, onde a tinta é totalmente arrancada do substrato.

Tabela 3. Resultados da microdureza Vickers resistência à tração *Pull-Off* para as amostras TEC após os ensaios de imersão.

Condições	Microdureza (HV)	<i>Pull-Off</i>	
		MPa	Natureza da falha
TEC REF	$15,5 \pm 0,17$	$6,3 \pm 0,67$	-/Y
C1 TEC	$11,8 \pm 4,46$	$9,4 \pm 1,21$	-/Y A/B
C2 TEC	$13,5 \pm 4,93$	$5,2 \pm 3,17$	A/B -/Y
C3 TEC	$11,2 \pm 1,27$	$9,8 \pm 0,91$	-/Y A/B
C4 TEC	$19,3 \pm 0,38$	$6,9 \pm 1,65$	A/B Y/Z
C5 TEC	$21,5 \pm 0,84$	$7,3 \pm 1,75$	Y/Z A/B
C6 TEC	$19,2 \pm 1,77$	$6,8 \pm 1,37$	Y/Z A/B -/Y

Os resultados de microdureza e de resistência à tração *Pull-Off* da tinta epóxi-Nb₂O₅ (TEN) são apresentados na Tabela 4. É possível verificar que houve uma redução da microdureza para as amostras revestidas com a tinta epóxi-Nb₂O₅ após os ensaios de imersão. Também foi observada uma redução na resistência à tração *Pull-Off* das amostras TEN quando submetidas a maiores tempos de imersão. Esse comportamento pode estar associado à penetração da solução de imersão nas

porosidades e falhas da tinta ao longo do tempo. As falhas observadas na região de imersão das amostras TEN não se estenderam para a região de vapor, diferente do que foi observado nas amostras TEC.

Tabela 4. Resultados da microdureza Vickers resistência à tração *Pull-Off* para as amostras TEC após os ensaios de imersão.

Condições	Microdureza (HV)	<i>Pull-Off</i>	
		MPa	Natureza da falha
TEN REF	19,4 ± 0,80	6,8 ± 1,98	-/Y
C1 TEN	13,1 ± 0,55	7,1 ± 1,56	-/Y
C2 TEN	13,5 ± 4,93	5,3 ± 0,57	-/Y
C3 TEN	18,3 ± 0,82	7,0 ± 0,75	-/Y A/B
C5 TEN	17,4 ± 3,41	7,9 ± 1,97	Y/Z -/Y
C6 TEN	18,4 ± 0,45	6,0 ± 0,12	Y/Z -/Y

Trabalhos publicados indicam que as propriedades mecânicas dos revestimentos são afetadas pelo aumento da temperatura em que estão submetidos, os revestimentos se tornam mais permeáveis e menos protetores devido à abertura da estrutura do polímero (BOUBAKRI et al., 2011; VALENTINELLI et al., 2002). Maiores valores de microdureza Vickers foram observados nas condições submetidas à temperatura de 80 °C das duas tintas testadas, esse resultado pode indicar a penetração de água no volume livre da estrutura da resina epóxi e a consequente redução da mobilidade das cadeias poliméricas (BOUBAKRI et al., 2011; HA; ALFANTAZI, 2015; OLIVEIRA et al., 2013; VALENTINELLI et al., 2002; VOSGIEN LACOMBRE et al., 2018).

4. CONCLUSÕES

O comportamento anticorrosivo da tinta epóxi-Nb₂O₅ foi superior ao observado pela tinta epóxi comercial nos ensaios à temperatura ambiente, que nas mesmas condições de ensaio apresentaram formação de bolhas, trincas e porosidade no revestimento.

O aumento da temperatura acelerou o processo de degradação das tintas testadas, principalmente na região de imersão. Os ensaios demonstraram que quando submetido ao ensaio de imersão com temperatura a resina epóxi apresenta um aumento do volume livre, facilitando a entrada de água e promovendo um processo de plastificação da resina. O nióbio se mostrou um pigmento anticorrosivo eficiente, porém é necessário um estudo aprofundado sobre o seu comportamento em ambientes de extrema agressividade e com adição de temperatura.

Falhas de aderência foram observadas em todas as amostras submetidas ao ensaio de imersão com temperatura. A combinação de imersão em solução ácida, adição de temperatura e uma preparação de superfície inadequada podem ter contribuído para o início e a propagação das falhas observadas nos ensaios.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo das informações contidas neste artigo.

REFERÊNCIAS

AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 68, p. 401–422, 2001.

ASSELIN, E.; AHMED, T. M.; ALFANTAZI, A. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 °C. *Corrosion Science*, v. 49, p. 694–710, 2007.

BODSTEIN, H. E. M. Estudos de sistemas de pintura para altas temperaturas à base de resinas pigmentadas com Nb₂O₅. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 137 p., Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

BOUBAKRI, A. et al. Influence of thermal aging on tensile and creep behavior of thermoplastic polyurethane. *Comptes Rendus Mecanique*, v. 339, n. 10, p. 666–673, 2011.

BROSTOW, W.; DUTTA, M.; RUSEK, P. Modified epoxy coatings on mild steel: Tribology and surface energy. *European Polymer Journal*, v. 46, n. 11, p. 2181–2189, 2010.

CRAMER, S. D.; CORVINO JR, B. S. *ASM Handbook Volume 13C Corrosion: Environment and Industries*. v. 13

FURTADO, P. *Pintura Anticorrosiva dos Metais*. p. 378, 2009.

HA, H. M.; ALFANTAZI, A. On the role of water, temperature, and glass transition in the corrosion protection behavior of epoxy coatings for underground pipelines. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2015.

- HARE, C. H. Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition. 1994.
- INTERNATIONAL, A. Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion. p. 1–16, 2009.
- INTERNATIONAL, A. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. p. 1–28, 2017.
- ISO INTERNATIONAL. Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Visual assessment of surface cleanliness. 2007.
- ISO INTERNATIONAL. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. 2016.
- LONGHI, M. et al. Evaluation of the mechanic and electrochemical properties of an epoxy coating with addition of different polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) applied on substrate of low alloy steel. *Materials Research*, v. 20, n. 5, p. 1388–1401, 2017.
- MALINOWSKI, S. A. Pintura em ambientes imersos de usinas hidrelétricas utilizando tintas livres de alcatrão de hulha. *Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia*. Universidade Federal do Paraná. 2013.
- MATHIEU, S. et al. On the oxidation mechanism of niobium-base in situ composites. *Corrosion Science*, v. 60, p. 181–192, 2012.
- MIRANDA, L. R. M.; CARVALHO, L. J.; PEREIRA, A. C. United States Patent - Niobium based paint and coating, its oxides and anticorrosive use (US 6.992.126 B2), 2006.
- OLIVEIRA, R. M. et al. Detailed surface analyses and improved mechanical and tribological properties of niobium treated by high temperature nitrogen plasma based ion implantation. *Applied Surface Science*, v. 283, p. 382–388, 2013.
- PEHLIVAN, E. Structural , optical and electrochromic properties of tantalum pentoxide-doped niobium pentoxide thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015.
- POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Houston, Tex. : National Association of Corrosion Engineers, p. 644, 1974.
- QUELHAS, K. A. DE S. Estudo da corrosão do nióbio em meio metanólico. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 105 p., Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- SAHIR, Z. S.; SYKES, J. M. Effect of temperature on the impedance response of coated metals. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, n. 12, p. 2039–2044, 2014.
- SERENÁRIO, M. E. D. et al. Estudo das Propriedades da Tinta Epóxi-Nb₂O₅ Aplicada na Indústria Química. *Revista Virtual de Química*. v. 11, n. 1, p. 218–236, 2019.
- SHARER, Z.; SYKES, J. Insights into protection mechanisms of organic coatings from thermal testing with EIS. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, n. 2, p. 405–409, 2012.
- SILVA, T. C. DA. Efeitos da variação de temperatura em revestimentos compósitos anticorrosivos. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais*, 107 p., Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- VALENTINELLI, L. et al. Evaluation of barrier coatings by cycling testing. *Progress in Organic Coatings*, v. 45, n. 4, p. 405–413, 2002.
- VOSGIEN LACOMBRE, C. et al. Effect of pigment and temperature onto swelling and water uptake during organic coating ageing. *Progress in Organic Coatings*, v. 124, n. September 2017, p. 249–255, 2018.
- ZHANG, J. T. et al. Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated

metals in NaCl solution by EIS. Progress in Organic Coatings, v. 51, n. 2, p. 145–151, 2004.

ZHANG, Y. et al. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with silane functionalized silicon nitride. Journal of Polymer Research, v. 25, 2018.

ZHOU, J.; LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin . Part I : the nature of water in epoxy. Polymer, v. 40, n. November 1998, p. 5505–5512, 1999.

EVALUATION OF THE ANTI-CORROSIVE BEHAVIOR OF EPOXY-Nb₂O₅ PAINT SUBMITTED TO HIGH TEMPERATURE AND ACID ENVIRONMENT

Serenario, Maria Eduarda Dias ⁽¹⁾ (mediasserenario17@gmail.com), Santos, Bernardo Augusto Farah ⁽¹⁾ (bernardo.a.fs@com), Miranda, Luiz Roberto Martins ⁽²⁾ (miranda@ecoprotec.com.br), Bueno, Alysson Helton Santos ⁽¹⁾ (alyssonbueno@ufsj.edu.br)

⁽¹⁾ Federal University of São João Del-Rei – Mechanical Engineering Departament - DEMEC

⁽²⁾ Catholic University of Petrópolis – Engineering and Computing Departament – Petrópolis - RJ

ABSTRACT: *The present work aimed to evaluate and understand the corrosion resistance of epoxy-Nb₂O₅ paint subjected to acid atmosphere and high temperatures. For comparison, the epoxy-Nb₂O₅ paint and an epoxy comercial paint were partially immersed for a period of 720 and 1440 hours in 40% (v/v) H₂SO₄ solution at temperatures of 25°C, 60°C and 80°C. After the immersion period, the degradation analysis, the mechanical characterization of the samples were performed. The coatings were characterized by mean of Scanning Electron Microscopy (SEM), the mechanical strength evaluation was done through the Vickers Ultra Micro hardness tests, and Pull-Off standardized procedure. The results showed the epoxy-Nb₂O₅ epoxy paint was less blistering, cracked, flaked and rusted when compared to the commercial epoxy paint samples. However, it was important to note that the increase in temperature led to degradation of epoxy-Nb₂O₅ paint. The addition of temperature was probably responsible for two effects observed in the tests: the degradation of epoxy resin over the immersion time and the dissociation of ions from niobium pentoxide.*

KEYWORDS: *niobium pentoxide, epoxy coating, anticorrosive coatings, high-temperature, sulfuric acid.*