

# Ensaio Cíclicos de Corrosão em Pinturas

Autor do Artigo: Celso Gnecco

revisado em agosto de 2024

## Resumo

Este artigo aborda alguns ensaios de corrosão tradicionais como os de exposição a Névoa Salina, a Umidade Saturada e ao Dióxido de Enxofre, mostrando que são muito mais agressivos do que a condição natural de cada ambiente que simulam. Os ensaios tradicionais ainda são úteis, e continuam a ser exigidos em normas de Empresas, como pré-requisito para fornecimento de tintas e sistemas de pintura. Adicionalmente a estes ensaios, foram desenvolvidos ensaios cíclicos combinados, onde a concentração de agentes corrosivos, de temperatura e de situações “molha/seca” se aproximam mais da condição real. A introdução da luz ultravioleta, componente da luz solar, em alguns ensaios contribui para a degradação dos polímeros (resinas) e alterações nos pigmentos que influenciam na perda das propriedades anticorrosivas e estéticas das tintas. Também a condição de temperatura negativa contribui para produzir movimentos tanto do substrato como da película que simulam a amplitude térmica entre dias e noites e estações do ano. Os ensaios cíclicos de corrosão permitem obter resultados em laboratório mais próximos das condições naturais para testar, comparar e desenvolver novas fórmulas de tintas anticorrosivas.

## Abstract

This article addresses some traditional corrosion tests such as exposure to Salt spray, Saturated Humidity and Sulfur Dioxide, showing that they are much more aggressive than the natural condition of each environment they simulate. Traditional tests are still useful, and continue to be required in company standards, as a prerequisite for the supply of coatings and paint systems. In addition to these tests, combined cyclic tests were developed, where the concentration of corrosive agents, temperature and wet/dry situations are closer to the real condition. The introduction of ultraviolet light, a component of sunlight, in some tests contributes to the degradation of polymers (resins) and changes in pigments that influence the loss of anticorrosive and aesthetic properties of paints. The negative temperature condition also contributes to produce movements of both the substrate and the film that simulate the thermal amplitude between days and nights and seasons. Cyclic corrosion tests allow laboratory results closer to natural conditions to be obtained, to test, compare and develop new anti-corrosion paint formulas.

## Introdução

Para a verificação em laboratório do desempenho de tintas, foram criados ensaios que simulam as condições naturais. Assim, para o ambiente rural, sem poluição, o ensaio de Umidade Saturada, para a beira-mar, o ensaio de Névoa Salina, para o ambiente de polos industriais com atmosfera poluída, o ensaio de Anidrido Sulfuroso. Como as condições nestes ensaios eram muito agressivas e muitas vezes não produziam resultados que correspondiam ao bom desempenho de algumas tintas, como por exemplo a base água em exposição natural, foram desenvolvidos ensaios cíclicos como o Prohesion e outros, como o de Resistência à Radiação UV e Condensação de Umidade que incluem a luz Ultravioleta nos ciclos pois na condição real, há a luz solar que inclui a radiação UV-A em maior proporção e UV-B em menor concentração. A junção Prohesion/Luz UV e outros ensaios combinados também foram desenvolvidos, como o da norma ISO 12944-9 e os ciclos de corrosão que constam da norma Petrobras N-2680. Alguns destes ensaios incluem exposição a temperaturas negativas, como -10°C e -20°C. No Brasil, embora na maior parte do território, estas temperaturas dificilmente sejam alcançadas, no teste, a baixa temperatura traz como benefício a movimentação tanto do substrato quanto da película de tinta, simulando variações térmicas entre dias e noites ou entre estações do ano.

## Exposição a Atmosfera Úmida Saturada (100 % Relative Humidity)

Normas: **ABNT NBR 8095**, **ISO 6270-2** e **ASTM D 2247**. Este ensaio também é referido como “Resistência a 100 % de Umidade Relativa. Ele simul<sup>a</sup> as condições de ambiente rural (*Figura 1*), sem poluição, com umidade natural, que sofre molhamentos por águas de chuvas é re<sup>a</sup>alizado na “Câmara Úmida” (*Figura 2*), segundo as condições descritas abaixo.

### **ABNT NBR 8095 e ISO 6270-2**

Temperatura: 40°C ± 3°C

A atmosfera no interior: **Saturada e contínua** com condensação sobre os corpos de prova (cps)

O ensaio pode ser contínuo ou em ciclos, a critério do usuário

O tempo para avaliação e volta para a câmara não deve ultrapassar 30 minutos

A água no fundo deve ser renovada semanalmente e a água condensada não pode gotejar sobre os cps. Os cps devem ser distanciados 200 mm entre si e pelo menos 100 mm das paredes e do teto da câmara.

### ASTM D 2247

Condição de temperatura:  $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

Na (Figura 3) pode ser observado como ficou um corpo de prova após ensaio de exposição a umidade.



No (Quadro 1) abaixo, estão as posições (ângulos) dos corpos de prova no interior da Câmara

### Disposição dos corpos de prova (ângulo) dentro da Câmara de umidade:

<p>Na norma <b>ASTM D 2247</b> o ensaio é contínuo e a disposição dos corpos de prova é <math>15^{\circ}</math> em relação a vertical.</p> <p>A norma <b>ABNT NBR 8095</b> não define o ângulo.</p> <p>Já na norma <b>ISO 6270-2</b> o ângulo dos corpos de prova é maior ou igual a <math>60^{\circ}</math> em relação a horizontal.</p>	
<i>Quadro 1 - Ângulos dos corpos de prova dentro das Câmaras</i>	

Na norma **ISO 6270-2** - Tintas e Vernizes — Determinação da resistência à umidade — Parte 2, a atmosfera do teste no interior da câmara (Quadro 2) pode ser:

**CH – Atmosfera de condensação com umidade saturada constante e temperatura do ar  $(40 \pm 3)^{\circ}\text{C}$**

**AHT – Atmosfera de condensação com alternância de umidade saturada e temperatura do ar  $(40 \pm 3)^{\circ}\text{C}$**

**AT – Atmosfera de condensação saturada temperatura do ar alternada**

**Tabela 1 - Atmosferas de teste de condensação da Norma ISO 6270-2**

Atmosfera do teste		Duração do ciclo		Condições na câmara após alcançar o equilíbrio		
Tipo	código	Período do Teste	Total	Temperatura do ar	Umidade relativa	
Atmosfera de condensação de umidade constante	CH	Do aquecimento ao final da exposição	---	$(40 \pm 3)^{\circ}\text{C}$	Aproximadamente 100 % com condensação nos cps	
Atmosfera com alternância de condensação	Alternância de umidade e temperatura do ar	AHT	8 h incluindo o aquecimento	24 h	$(40 \pm 3)^{\circ}\text{C}$	Aproximadamente 100 % com condensação nos cps
			16 h incluindo o resfriamento (câmara climática aberta ou ventilada)		$18^{\circ}\text{C}$ a $28^{\circ}\text{C}$	Aproximadamente ambiente
	Alternância de temperatura do ar	AT	8 h incluindo o aquecimento	24 h	$(40 \pm 3)^{\circ}\text{C}$	Aproximadamente 100 % com condensação nos cps
			16 h incluindo o resfriamento (câmara climática fechada)		$18^{\circ}\text{C}$ a $28^{\circ}\text{C}$	Aproximadamente 100 % (~saturada)

*Quadro 2 – Condições de ensaio na Câmara de Umidade*

## Exposição a Névoa Salina (Salt Spray ou Salt Fog)

Normas: **ABNT NBR 8094**, **ASTM B-117** e **ISO 9227**

Em um ambiente marítimo (*Figura 4*), onde a névoa é produzida pela arrebentação das ondas em piso raso do mar próximo das praias, a nebulização da água (spray) é levada pelos ventos para a orla marítima e cai por gravidade. Quanto mais próximo da praia, maior é a presença de névoa salina no ar. O agente agressivo neste ensaio é o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) que provoca intensa corrosão. O ambiente é simulado em laboratório na câmara com detalhes que podem ser observados nas (*Figuras 5, 6, 7, 8 e 9*). As condições de ensaio estão descritas no *Quadro 3*:

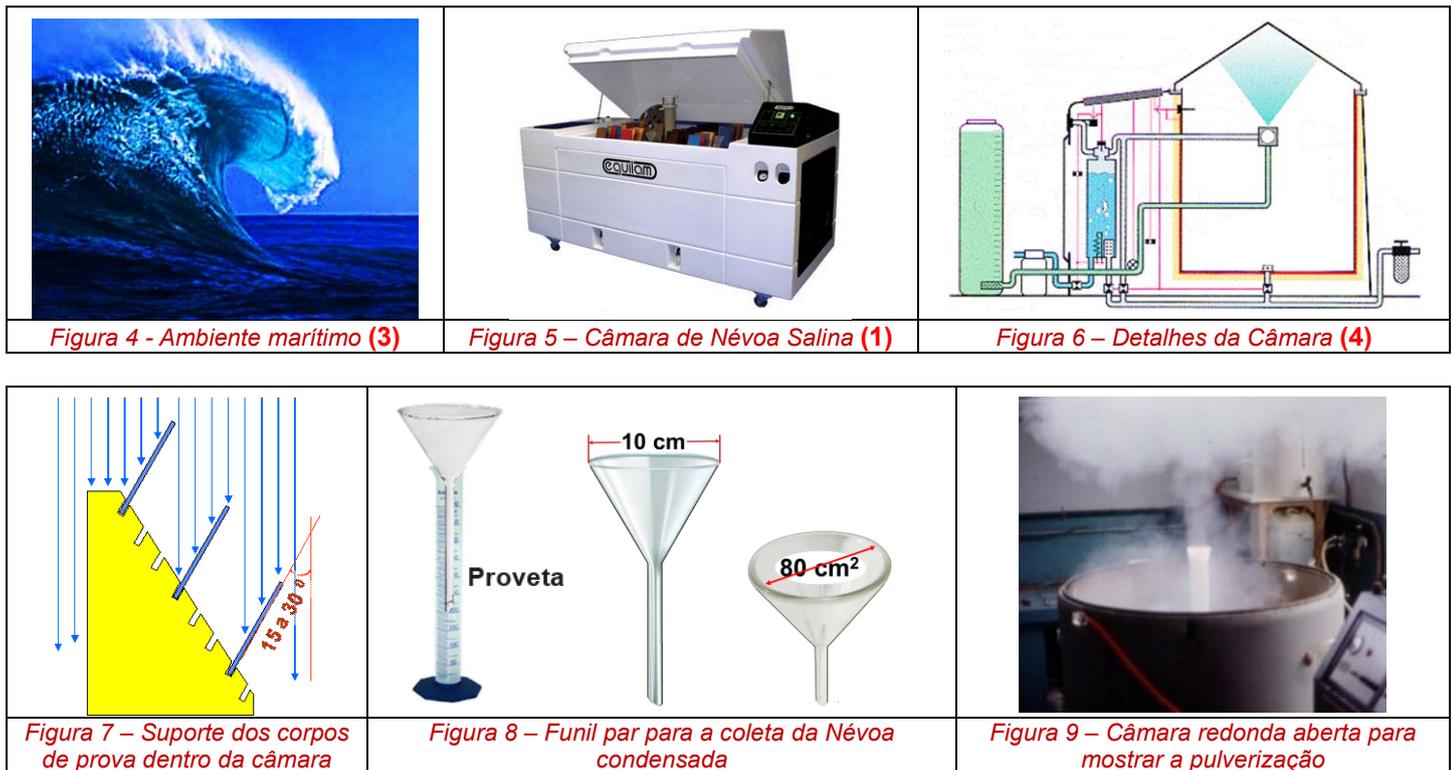


Figura 4 - Ambiente marítimo (3)

Figura 5 – Câmara de Névoa Salina (1)

Figura 6 – Detalhes da Câmara (4)

Figura 7 – Suporte dos corpos de prova dentro da câmara

Figura 8 – Funil par para a coleta da Névoa condensada

Figura 9 – Câmara redonda aberta para mostrar a pulverização

Uma comparação entre as condições das três normas pode ser visto no (*Quadro 3*) abaixo:

Condições de ensaio	ABNT NBR 8094	ASTM B 117	ISO 9227 (NSS)
Tamanho da câmara	>0,4 m <sup>3</sup>	opcional	>0,4 m <sup>3</sup>
Temperatura interior	35+2°C	35+2°C	35+2°C
Concentração da névoa	5+1%	5+1%	50 + 5 g/L
pH da névoa	6,5 a 7,2	6,5 a 7,2	6,5 a 7,2
Dispositivo de coleta (funil)	80 cm <sup>2</sup>	80 cm <sup>2</sup>	80 cm <sup>2</sup>
Diâmetro	10 cm	---	100 mm
Coleta de névoa	1 a 2 mL/h	1 a 2 mL/h	1,5 ± 0,5 mL/h
Tempo mínimo de coleta	16 h	16 h	24 h
Disposição dos cps	15° a 30° vertical	15° a 30° vertical	20° + 5 ° vertical

*Quadro 3 – Condições de ensaio das normas ABNT, ASTM e ISO*

A norma **ISO 9227** prevê 3 tipos de névoas salinas:

**NSS** – névoa neutra: pH 6,5 a 7,2 a 25 °C ± 2 °C;

**AASS** – névoa com ácido acético glacial: pH 3,0 a 3,1 a 25 °C ± 2 °C;

**CASS** – névoa com Cloreto de cobre bi hidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): pH 6,5 a 7,2 a 25 °C ± 2 °C

Para que a corrosão ocorra, em uma superfície de aço carbono é necessário que haja áreas com potenciais elétricos diferentes, contato elétrico entre estas áreas e presença de um eletrólito forte como por exemplo a água salgada, proveniente da névoa salina. São colocados no interior da câmara corpos de prova pintados e com um corte, ou também chamado de incisão ou “entalhe”, para verificar a partir da falha intencional que

expõe o metal base, quanto a corrosão penetra sob o filme de tinta, ou quanto a adesividade da tinta consegue confinar a corrosão na incisão.

## **Exposição ao Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>)** (Sulphur Dioxide)

Normas: **ABNT NBR 8096, ASTM G 87 e ISO 3231**

Este ensaio em câmara também chamada de “Kesternich”, (criada em 1951 pelo Alemão Wilhelm Kesternich) procura simular a atmosfera de uma região industrial altamente poluída (*Figura 10*) com gás Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>) também chamado de Anidrido Sulfuroso ou Ácido Sulfuroso Anidro. Este gás é produzido na queima de combustíveis contendo compostos de enxofre como se observa no *Quadro 4* (ex. óleo combustível, diesel ou gasolina). O SO<sub>2</sub> em presença de alguns metais, comuns nas ligas do aço e em presença de umidade e de oxigênio produz Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). As chuvas ácidas em ambientes industriais são simuladas nas Câmaras de SO<sub>2</sub> (*Figura 11 e 12*) com capacidade para 300 L.



*Figura 10 – Ambiente industrial poluído (5)*



*Figura 11 – Câmara de SO<sub>2</sub> (6)*



*Figura 12 – Câmara de SO<sub>2</sub> (7)*

Dentro da Câmara de SO<sub>2</sub> o ambiente é ácido por causa da formação de Ácido sulfúrico ver no (*Quadro 4*):

Anidrido sulfuroso + água + oxigênio → ácido sulfúrico



*Quadro 4 – Equação de formação do Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)*

Os ciclos (ou rondas) das normas **ABNT NBR 8096 e ISO 3231**, podem ser vistos no (*Quadro 5*):

### **ABNT NBR 8096 e ASTM G 87**

Atmosfera	Duração dos ciclos	Período	Temperatura	Condições de umidade	Volume de SO <sub>2</sub>
2,0 S	24 h	8 h	40 + 3°C	Saturada	2,0 L
		16 h	Ambiente	Ambiente	Ambiente

### **ISO 3231 e ASTM G 87**

Atmosfera	Duração dos ciclos	Período	Temperatura	Condições de umidade	Volume de SO <sub>2</sub>
1,0 S	24 h	8 h	40 + 3°C	Saturada	1,0 L
		16 h	Ambiente	Ambiente	Ambiente

*Quadro 5 – Comparação entre as Normas ABNT NBR 8096, ASTM G 87 e ISO 3231*

Na norma **ABNT NBR 8096** o volume de gás SO<sub>2</sub> injetado nos 300 L da câmara pode ser 0,2 L ou 2 L.

Na **ASTM G 87** e na **ISO 3231**, o volume pode ser de 0,2 L, 1,0 L e 2,0 L.

O volume de 0,2 L corresponde a 666,6 ppm ou 1.904.571,4 µg/m<sup>3</sup>, 1,0 L a 3.333,3 ppm ou 9.523.714,2 µg/m<sup>3</sup> e **2,0 L a 6.666,6 ppm ou 19.047.428,5 µg/m<sup>3</sup>**.

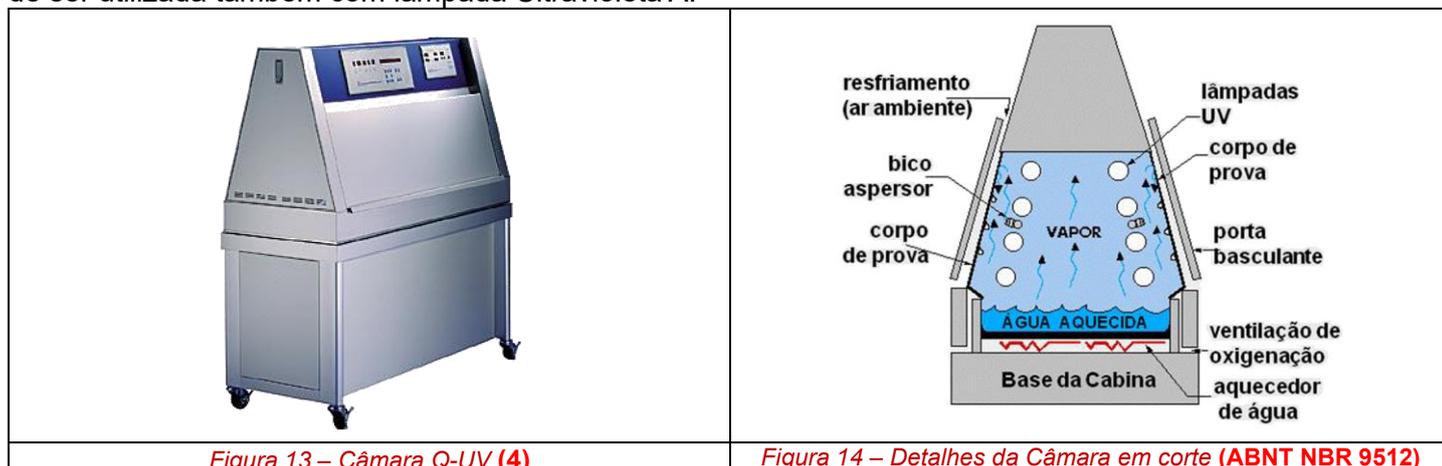
Para testar tintas anticorrosivas é utilizado o volume de **2,0 L**. Esta é uma condição muito agressiva, pois em uma região industrial como Capuava/SP por exemplo, a concentração em um dia muito poluído não chega a **0,5 ppm** ou  $1.428,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Só para ter uma ideia de quanto representa 0,5 ppm na atmosfera, a CETESB-SP informa na FIT – Ficha de Informação Toxicológica que as concentrações médias anuais de  $\text{SO}_2$  no ar atmosférico variam de 20 a  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (0,007-0,021 ppm), com média diária acima de  $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (0,044 ppm). Essas concentrações podem ser 5 a 10 vezes mais elevadas em grandes cidades onde o carvão ainda é usado para aquecimento de moradias e cocção, ou em locais com fontes de dióxido de enxofre de origem industrial pouco controladas. No ambiente C5 (very high) da norma **ISO 9223** - atmosfera com poluição de  $\text{SO}_2$  muito elevada (de  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e para o ambiente CX da mesma norma – atmosfera de extrema corrosividade a poluição com  $\text{SO}_2$  supera os  $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## Ensaio de Exposição à Radiação UV e Condensação de Umidade (Q-UV)

Normas: **ABNT NBR 9512**, **ASTM G-154** (antiga **G-53**) e **ISO 11507**

A câmara (**Figura 13**) possui uma bandeja na parte inferior, onde a água é aquecida. Há 8 lâmpadas que emitem luz UV-B ou UV-A e os cps pintados fazem parte da parede da câmara, de maneira que a face principal fique virada para o interior, exposta a luz e a umidade. O ar do ambiente passa pela face oposta e resfria cerca de 5 graus a menos que a temperatura do interior da câmara, provocando a condensação na face principal. Detalhes da Câmara podem ser vistos nas **Figuras 14. 15.16 e 17**.

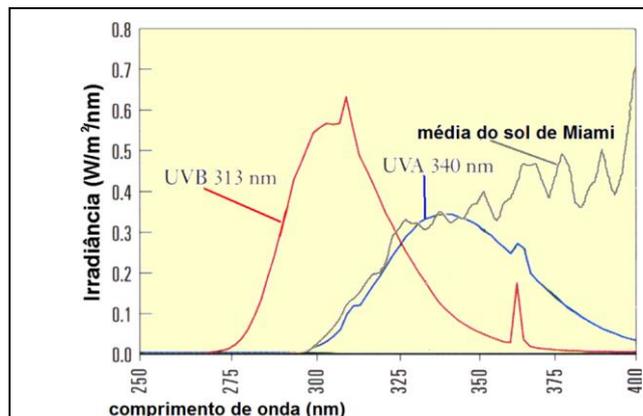
**Nota:** A norma **ABNT NBR 9512** é para Fios e Cabos Elétricos, mas como não temos outra específica para Tintas, ela é usada sem problemas, mas esta norma prevê apenas a radiação Ultravioleta B. Isto não impede de ser utilizada também com lâmpada Ultravioleta A.



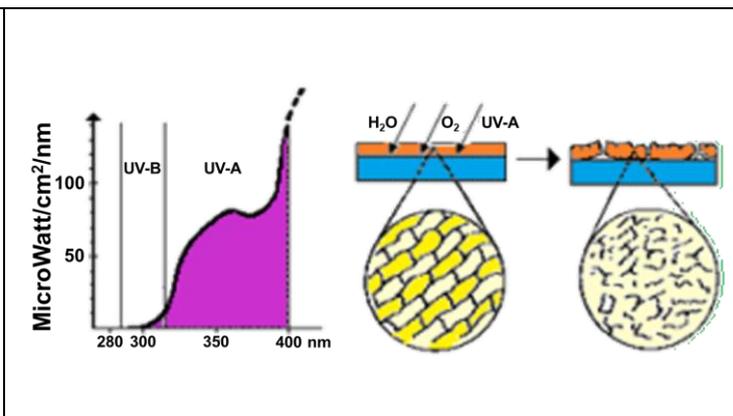
No espectro Eletromagnético, a faixa de radiação Ultravioleta vai de 250 a 400 nanômetros (nm), Nesta região são encontradas três tipos de radiações ultravioleta: UV-A, UV-B e UV-C sendo as mais importantes para o ensaio o UV-A e UV-B:

- **UV-A** (315 a 400 nm) - Causa alguma degradação nos polímeros - Passa através de janela de vidro.
  - **UV-B** (280 a 315 nm) - Responsável pela maior parte dos danos aos polímeros. É absorvida pelo vidro.
- A luz ultravioleta é uma forma de energia danosa para polímeros e pigmentos.

Na **Figura 18** são mostrados os espectros das radiações UV-A e UV-B comparados com a luz solar e na **Figura 19** a degradação dos polímeros por sua ação.



**Figura 18 – Espectros de radiações UV-A / UV-B / Sol (7)**



**Figura 19 – Degradação de polímeros pela radiação UV-A (8)**

Um teste de intemperismo que produzisse UV e condensação teria a vantagem da sinergia entre estas duas forças. No entanto não é muito realístico expor amostras simultaneamente a luz UV e a condensação. No intemperismo natural o UV e condensação geralmente ocorrem separadamente por causa das nuvens nos dias chuvosos. A umidade é condensada principalmente à noite, e a luz UV está presente na radiação solar, mais intenso ao redor do meio-dia. Por esta razão o Q-UV foi programado para períodos separados de UV e condensação, simulando dias e noites. A câmara funciona de tal maneira que os ciclos se repetem e foi concebida levando em conta os seguintes conceitos fundamentais:

- 1) Para simular os efeitos da luz do sol, é necessária somente a faixa de comprimento de onda da região do Ultravioleta e não todo o espectro da luz solar. Os melhores resultados são obtidos reproduzindo somente os comprimentos de onda mais curtos: o UV-A ou o UV-B.
- 2) A maneira mais apropriada para simular o ataque da umidade é com condensação a quente em uma temperatura elevada (50°C).
- 3) Os efeitos do UV e da condensação são acelerados pela elevação da temperatura de ensaio.

**Nota:** As reações fotoquímicas começam quando as lâmpadas UV são ligadas e o seu grau é proporcional ao tempo de exposição ao UV e à temperatura de exposição. O ciclo com 4 h de UV a 60°C + 4 h de condensação a 50°C é uma combinação típica.

Na norma **Petrobras N-2677** (*Tinta de Poliuretano Acrílico Alifático*), segundo a **ASTM G 154** é o Ciclo 4: 8 h de exposição ao **UV-A** a 70°C + 4 h de Condensação de Umidade a 50°C, por um período de **1440 h**. Já na norma **Eletrabras NE-011** (*Tinta de Poliuretano Acrílico Alifático*), segundo **ASTM G 154** é o Ciclo 3: 8 h de exposição ao **UV-B** a 70°C + 4 h de Condensação de Umidade a 50°C, por um período de **1080 h**.

Segundo ADEXIM-COMEXIM (9), fabricante do equipamento CUV, o sistema é a simulação em laboratório das forças de destruição da natureza de forma acelerada, predizendo a durabilidade relativa dos materiais não metálicos, através de ensaios que simulam a deterioração, onde podem ser observados, principalmente, os efeitos de:

- Fragilização de matérias / aparência quebradiça
- Perda de cor, brilho e amarelamento
- Calcinação
- Alteração da Opacidade ou brilho
- Perda de Aderência
- Perda da Plasticidade / endurecimento
- Trinca e Bolhas
- Deformações
- Perda de transparência
- Perda de funcionalidade

## Intemperismo Artificial (Weather-Ometer)

### Norma ASTM G 155

O método de ensaio simula a condição de intemperismo (sol e a chuva). A ação da luz ultravioleta sobre os polímeros e os pigmentos das tintas aliados ao molhamento por água pura (deionizada) causa degradação das tintas como a perda de brilho e da cor. O aparelho (*Figura 20*) consiste de uma câmara contendo um tambor rotativo (*Figura 21*) que gira à velocidade de 1 rpm, onde são colocados os corpos de prova. A luz é produzida por uma lâmpada de xenônio de 6500 W. O espectro da luz de xenônio pode ser visto na *Figura 22* comparado com a luz solar. O método **ASTM G 155** prevê 12 ciclos de exposição. Um dos mais usados em tintas anticorrosivas é o número 1, onde as condições são: **102 min** de luz + **18 min** de luz e spray de água. O ciclo total é de **120 minutos**, ou seja, 2 horas. Neste período ocorre a chuva (água deionizada) por 18 minutos. A luz é contínua, pois a lâmpada em nenhum momento é desligada. O corpo de prova negro de controle chega a 63°C com a luz e sua temperatura diminui com o spray de água. A lâmpada de **6500 W** irradia 0,35 W/m<sup>2</sup> por nm e o comprimento de onda da luz é de 340 nm, muito parecida com a luz solar. A *Figura 23* mostra uma lâmpada de xenônio desmontada e suas partes.



Figura 20 – Aparelho Weather-Ometer Ci 4000 (10)

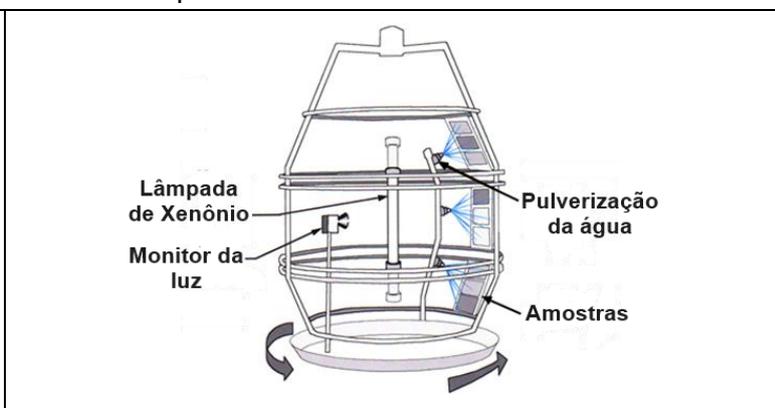


Figura 21 – Tambor rotativo onde as amostras são afixadas (10)

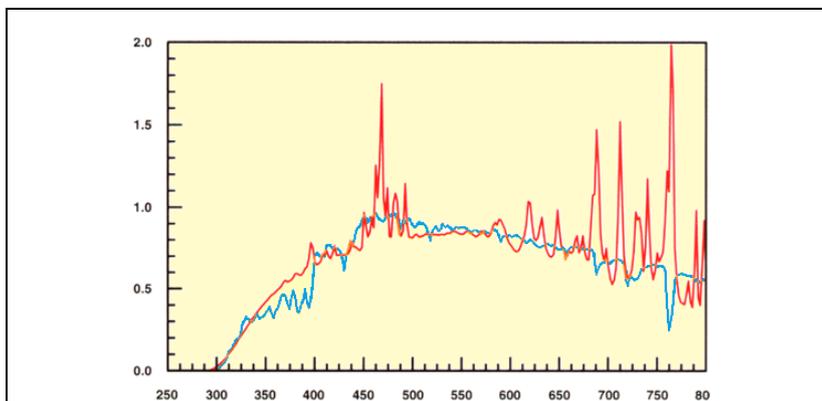


Figura 22 – Espectro da Luz de xenônio vs. Luz solar (10)

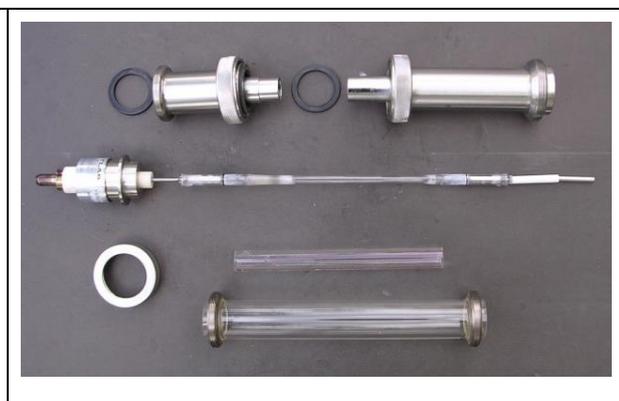


Figura 23 - Lâmpada de Xenônio e filtros desmontados

## PROHESION

### Norma: ASTM G 85 anexo A5.

O ensaio de Prohesion foi desenvolvido na Inglaterra para tintas anticorrosivas. O nome Prohesion é uma junção das palavras "Protection" e "Adhesion". O resultado do teste é mais representativo do que o resultado do teste de névoa salina (salt spray) tradicional. Prohesion se correlaciona melhor com exposição exterior. Estes testes são projetados para avaliar muito bem como os revestimentos anticorrosivos protegem os substratos contra a corrosão. A câmara, como pode ser observada nas *Figuras 24 e 25* simula a névoa salina, menos concentrada e inclui o ciclo de secagem. Neste estágio, de secagem, a concentração salina vai aumentando com a evaporação da água. O ciclo completo é de 2 h sendo 1 h com névoa de eletrólito e 1 h com ar quente (35°C). O ciclo Prohesion pode ser observado no *Quadro 6*:



Figura 24 – Câmara Q-FOG para o ensaio Prohesion (4)

Figura 25 – Vista do interior da Câmara Q-FOG (4)

**Condição do teste no interior da Câmara Prohesion**

<p><b>1 h Névoa a 25°C</b></p>	<p><b>Composição da solução de eletrólito:</b>          0,05 % de Cloreto de Sódio (NaCl)          0,35 % de Sulfato de Amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>          Os agentes agressivos são íons (Cl)<sup>-</sup> e (SO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>          O pH da solução deve estar entre 5,0 e 5,4</p>
<p><b>1 h Secagem</b></p>	<p><b>Secagem com ar quente a 35°C</b>          A etapa de secagem é completada pela passagem de ar fresco na câmara, de tal maneira que dentro de 45 minutos todas as gotas visíveis de água sobre as placas em ensaio sejam secadas</p>

Quadro 6 – Ciclo Prohesion/Intemperismo padronizados pela ASTM G 85 anexo A5

**CORROSÃO / INTEMPERISMO**

**Norma: ASTM D 5894**

Em 1988 O Sr. Brian S. Skerry da Sherwin-Williams desenvolveu o ensaio e publicou artigo sobre a importância da inclusão da radiação ultravioleta combinada com o ensaio Prohesion e de como esta forma de radiação afetava a capacidade de proteção contra a corrosão das tintas anticorrosivas. Este ensaio cíclico também é chamado de “Ciclo Skerry”. Na época da sua criação, tintas base água falhavam em ensaio de névoa salina, enquanto o desempenho real era satisfatório. O Ciclo Skerry permitiu que as tintas base água pudessem ser testadas em laboratório com resultados mais próximos do real.

**Como é o ensaio:**

**Névoa Salina** - Como foi mencionado, o ensaio de Névoa Salina é muito severo e em condições que as pinturas não encontram na realidade. Por exemplo, no Oceano Atlântico, a concentração salina é de 3,5% de sais, dos quais 85% é Cloreto de Sódio. Na câmara de ensaio, procura-se simular as condições encontradas a beira mar, através da nebulização de solução de Cloreto de Sódio (NaCl) porém com concentração de 5%. A condição da câmara além de ter concentração maior do que a condição real, é contínua e sabe-se que na orla marítima a névoa ocorre principalmente de dia (brisa marítima), pois a noite o vento sopra da terra para o mar (terralão ou brisa terrestre) e muitas vezes, não venta (calmaria). Na condição real, a névoa salina é intermitente, e dentro da câmara é contínua.

**Anidrido Sulfuroso ou Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>)** - No ensaio de exposição ao Anidrido Sulfuroso que é cíclico (8 h fechado com 2 L de gás SO<sub>2</sub>, e 16 h aberta na condição ambiente, por causa da concentração extremamente alta de SO<sub>2</sub>, a correlação com a exposição natural não é satisfatória, pois a câmara, tem volume de 300 L e com 2 L deste gás a concentração é 6.666,6 ppm. Esta é uma condição muito agressiva, pois em uma região industrial como Capuava/SP, por exemplo, a concentração em um dia muito poluído não chega a 0,5 ppm. Nas normas **ISO 3231** e **ASTM G 87**, o volume de gás SO<sub>2</sub> pode ser 0,2 L, 1,0 L e 2,0 L. O ensaio com 2,0 L de gás SO<sub>2</sub> é sem dúvida uma condição muito agressiva e irreal. Tanto assim, que as normas da Petrobras e Eletrobras preconizam um mínimo de 5 ciclos que corresponde a um total de 120 h e se pensarmos no tempo com a câmara fechada com o gás no seu interior, são 40 h de uma atmosfera extremamente agressiva.

**Radiação UV** Para tintas de manutenção industrial, a adição da luz Ultravioleta (UV) tem sido útil para melhorar a correlação entre algumas formulações. Isto é porque os danos que a radiação UV causam às tintas podem torná-las mais vulneráveis à corrosão. O ensaio de Corrosão/intemperismo consiste em ciclos de uma semana de Prohesion alternados com uma semana de exposição ao Q-UV. O ciclo de Corrosão/Intemperismo, padronizado pela **ASTM D 5894** pode ser visto no **Quadro 7**:

 <p style="text-align: center;"><b>QUV</b></p>			 <p style="text-align: center;"><b>Q-FOG</b></p>	
<b>Exposição a luz ultravioleta UV-A/condensação (4)</b>			<b>Exposição a névoa salina/secagem (4)</b>	
<p>ASTM D 4587 4 h de luz</p>	<p><b>Exposição a luz ultravioleta com lâmpadas de UV-A 340</b> Temperatura de 60°C</p>		<p>ASTM G 85 A5 1 h de névoa</p>	<p><b>Névoa de solução de eletrólito</b> Composição { 0,05% de Cloreto de Sódio 0,35% de Sulfato de Amônia</p>
<p>ASTM G 53 4 h de condensação</p>	<p><b>Condensação (água pura)</b> Temperatura de 50°C</p>		<p>1 h de secagem</p>	<p><b>Secagem com ar quente a 35°C</b></p>
<b>Uma semana (168 h)</b>			<b>Uma semana (168 h)</b>	

*Quadro 7 – Resumo do “Ciclo Skerry” da norma ASTM D 5894.*

Neste tipo de ensaio (**ASTM D 5894**) onde há combinação de pulverização de solução salgada, secagem, exposição a luz UV, variação de temperatura e condensação de umidade, observa-se no **Quadro 8** que:

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Há molhamentos e secagens (mais próximo do que ocorre na exposição real)</li> <li>• Há íons Cloreto e Sulfato (Cloreto de sódio e Sulfato de Amônia). Mais agressivo do que só Cloreto</li> <li>• Há variação da concentração dos íons (baixos durante a pulverização, mas que sofrem aumento de concentração durante a fase de secagem com ar aquecido a 35°C)</li> <li>• Há condição ligeiramente ácida (O pH da solução deve estar entre 5,0 e 5,4)</li> <li>• Há radiação ultravioleta UV-A, que melhora a correlação da luz da lâmpada com a da luz solar natural)</li> <li>• Há condensação de umidade quando a lâmpada se apaga, simulando a condição da noite, sem luz.</li> </ul>
<i>Quadro 8 – Combinação de condições de ensaio no “Ciclo Skerry” da norma ASTM D 5894</i>

### **Ensaio cíclico combinado:**

Norma: **ISO 12944-9 - Anexo B:**

O ciclo de exposição utilizado neste procedimento dura uma semana completa (168 h) e inclui:

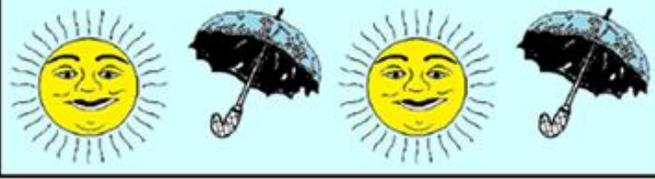
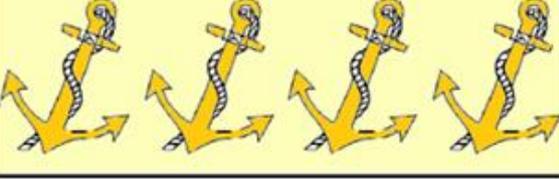
**Ciclo combinado de Exposição da Norma ISO 12944-9 - Anexo B (Quadro 9):**

a) <b>72 h</b> (3 dias) de exposição à radiação UV e condensação de umidade em conformidade com a <b>ISO 16474-3</b> sob as seguintes condições: Método A da <b>ISO 16474-3</b> – alternando períodos de 4h exposição ao UVA-340 a temperatura de (60 + 3)°C e 4 h de exposição a condensação de umidade (50 + 3)°C
b) <b>72 h</b> (3 dias) de exposição a névoa salina de acordo com <b>ISO 9227</b> ;
c) <b>24 h</b> (1 dia) de exposição a baixa temperatura (-20 + 2)°C
<b>72 h + 72 h + 24 h = 168 h X 25 ciclos = 4200 h = 175 dias (quase 6 meses de ensaio)</b>
<i>Quadro 9 – Ciclo combinado de Exposição do Anexo B (procedimento de envelhecimento da norma ISO 12944-9)</i>

### **Recomendações sobre o Ciclo de Exposição da norma ISO 12944-9 Anexo B (Quadro 10)**

• Iniciar com exposição aos raios UV e terminar com condensação de umidade
• Entre os períodos de névoa salina e baixa temperatura, lave os cps com água deionizada mas sem secar
• No período de baixa temperatura, o painel deve chegar à temperatura de -20°C dentro de 30 min
• Expor os painéis de teste por <b>25 ciclos</b> ou <b>4200 h</b> ou <b>(175 dias)</b> .
<i>Quadro 10 – Recomendações sobre o Ciclo de Exposição da norma ISO 12944-9 Anexo B</i>

O ciclo de exposição da norma **ISO 12944-9 Anexo B** é ilustrado nas *Figuras 26 e 27*.

Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5	Dia 6	Dia 7
UV/condensação - ISO 16474-3			Névoa Salina - ISO 9227			baixa temperatura (-20±2)°C
						
4 h exposição a lampada UV-A340 a (60 ± 3)°C e 4 h exposição a condensação a (50 ± 3)°C			Exposição a névoa salina neutra			- 20°C
72 h (3 dias)			72 h (3 dias)			24 h (1 dia)
<b>Total: 168 h (3 + 3 + 1 = 7 dias)</b>						

*Figura 26 – Desenho do Anexo B da norma ISO 12944-9*



*Figura 27 – Condições de ensaio baseados no Anexo B da norma ISO 12944-9*

A combinação de exposições visa o ambiente **C5** muito alta corrosividade **VH** (very high corrosivity) da norma **ISO 12944-2** onde se configura a exposição à radiação solar (intemperismo) e à névoa salina (condição off shore). A condição de variação da temperatura na faixa de **60°C** a **-20°C** proporciona alterações dimensionais com movimento expansão/contração tanto no substrato como no revestimento. O objetivo é verificar como o revestimento se comporta diante da diferença de temperatura nos materiais e pode prever problemas nas propriedades de proteção anticorrosiva das tintas nas condições críticas padronizadas.

### Outro ensaio cíclico combinado:

Um outro exemplo de Ensaio Cíclico de Corrosão que consta da norma **Petrobras N-2680** é mostrado no *Quadro 11* abaixo:

**Tabela 2 - Características da Película Seca**

Ensaio	Espessura Película Seca (µm)	Requisitos		Normas a Utilizar
		Mín.	Máx.	
Ensaio Cíclico de Corrosão ("Ageing Test" para ambiente CX), Ciclo (168 h)	425 a 475	25	-	ISO 12944-9 NOTA: Ver item 5.2.2.8

*Quadro 11 – Exigência de Ensaio Cíclico de Corrosão da norma Petrobras N-2680*

O ensaio cíclico de corrosão deve ser composto por 25 ciclos de 168 h cada um (conforme as alíneas a seguir e Figura A.3), totalizando 4200 h, expondo-se os painéis de ensaio às seguintes condições de agressividade (*Quadro 12*):

## Descrição das etapas previstas no Ensaio Cíclico de Corrosão da norma Petrobras N-2680

Ensaio Cíclico de Corrosão – 25 ciclos de 168 h = 4200 h → 175 dias		
168 h (7 dias)	3 dias	a) 72 h de radiação UV-A e condensação (ISO 16474-3) Ciclo de 4 h de radiação UVA a 60°C e 4 h de condensação de umidade a 50°C
	3 dias	b) 72 h de exposição a névoa salina neutra ISO 9227
	1 dia	c) 24 h Câmara fria a -20°C

*Quadro 12 – Ensaio Cíclico de Corrosão da norma Petrobras N-2680*

Na exigência da norma **N-2680**, podemos observar que o **tempo de ensaio (4200 h) é um dos mais longos realizados em laboratório para as tintas anticorrosivas**, com exposições a luz UV-A, condensação de umidade, seguidos de exposição a névoa com cloretos e sulfatos e secagem dos corpos de prova. Estas condições chegam muito mais próximo das exposições naturais e somente tintas com alta tecnologia conseguem cumprir o tempo e as etapas do ensaio.

As etapas do ensaio cíclico que são baseadas na norma **ISO 12944-9 Anexo B** e da **Tabela 2** da norma Petrobras N-2690 podem ser vistas no **Quadro 13** abaixo:

**Figura A.3 – Sequência de Câmaras para o Ciclo de Envelhecimento**



O ensaio deve ser iniciado pela etapa de exposição ao UVA e finalizado pela etapa de condensação. Entre a etapa de névoa salina e câmara de baixa temperatura, enxaguar os painéis de ensaio com água deionizada sem secá-los.

No início do período de exposição à baixa temperatura, os painéis de ensaio devem alcançar a temperatura de  $(-20 \pm 2) ^\circ\text{C}$  dentro de 30 min.

### **Comentário: Relação entre tempo na câmara e tempo real**

Lembro-me, quando recebia visitas de estudantes no IPT, sempre havia a pergunta: **A quantos anos de vida real corresponde o tempo nos ensaios de Câmaras aqui no laboratório.** A resposta era sempre a mesma: Não há relação direta estabelecida entre o tempo de exposição nas câmaras e o tempo de vida útil real das tintas ou sistemas ensaiados. As câmaras permitem, no entanto, comparações úteis. Assim, se um material tem desempenho superior a outro durante o ensaio, pode-se afirmar com grande possibilidade de acerto que terá durabilidade real também superior. Porém, de quanto essa durabilidade será maior, os testes não poderão prever com exatidão. No caso das câmaras, suas condições e a posição das cps. no seu interior são mantidas sempre as mesmas. No entanto, em uma estrutura ou equipamento no intemperismo real as faces estão dispostas em diversas posições e as condições climáticas variáveis, sem contar com os mais diferentes poluentes na atmosfera em cada região. As câmaras servem para comparar desempenhos e desenvolver produtos, pois os resultados de comparações são obtidos em tempos mais curtos do que em condições de exposições naturais. É possível estabelecer uma especificação ou uma norma através de ensaios que representem este desempenho e assim possibilitar a caracterização da tinta. Se a tinta de um fabricante atende a norma, é possível que outro fabricante possa desenvolver uma fórmula diferente, usando outros componentes e a sua tinta atender a mesma norma, pois satisfaz todos os ensaios e tempos desta norma.

## Conclusão

Os ensaios cíclicos combinados são mais trabalhosos, mais demorados e mais complexos, mas tem se mostrado mais apropriados para testar novas formulações de tintas anticorrosivas, tanto de tintas modernas base água quanto tintas sem solventes ou mesmo de tradicionais tintas base solventes orgânicos. Os ensaios clássicos de exposição a Névoa salina, à Umidade ou ao Anidrido sulfuroso, por serem contínuos e com concentração alta de agente agressivo, podem não conduzir a resultados comparáveis com o desempenho em ambientes naturais, mas continuam sendo muito usados e servem para classificar a qualidade de tintas, comparar sistemas de pintura e confrontar com normas de grandes empresas. Certamente novos ensaios combinados deverão surgir ou novos ciclos serão estudados, e este é o futuro dos ensaios de laboratórios. Novas câmaras computadorizadas com programas que executam sozinhos os vários ciclos programados, deverão ser desenvolvidos. O objetivo será sempre, o de obter em menor tempo possível, resultados confiáveis e perfeitamente compatíveis com o desempenho das tintas e sistemas de pinturas anticorrosivas no ambiente e na atmosfera natural de trabalho. Estes ensaios cíclicos permitem aos formuladores desenvolver e testar novos produtos que atendam as necessidades dos Clientes das Tintas Anticorrosivas, cada vez mais exigentes, visando o maior desempenho das pinturas, com menor periodicidade de manutenção e é lógico, maior economia de recursos.

## Referências

- (1) <http://www.equilam.com.br/> - EQUILAM INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA
- (2) <https://pt.dreamstime.com/fotos-de-stock-royalty-free-chapa-de-a%C3%A7o-com-manchas-descascadas-da-pintura-e-da-corros%C3%A3o-image11336808>
- (3) <https://br.pinterest.com/pin/350014202261761202/>
- (4) <https://www.q-lab.com/products/q-fog-cyclic-corrosion-chamber/q-fog-ssp-cct>
- (5) <https://www.todoestudo.com.br/geografia/poluicao-do-ar>
- (6) <https://www.bass.com.br/equipamentos/teste-de-corrosao/modelos-uk/>
- (7) [https://en.wikipedia.org/wiki/Kesternich\\_test#/media/File:KH300\\_by\\_Ascott\\_Analytical.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Kesternich_test#/media/File:KH300_by_Ascott_Analytical.jpg)
- (8) Livro: Schmid, Eric V. - Exterior Durability of Organic Coatings
- (9) <http://www.adexim-comexim.com.br/equipamentos> - ADEXIM COMEXIM - Equipamentos para Laboratório
- (10) <http://www.atlas-mts.com/> (Atlas Material Testing Solutions – AMETEK)

## Referências normativas

- ABNT NBR 8094 – Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição a nevoa salina
- ABNT NBR 8095 – Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exp.à atm.úmida saturada
- ABNT NBR 8096 – Material metálico revestido e não-revestido - Corrosão por exp.ao dióxido de enxofre
- ABNT NBR 9512 – Fios e Cabos Elétricos – Intemp.Artificial sob condens.de Água, Temp.e Radiação UV
- ASTM B 117 – Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus
- ASTM D 2247 – Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % RH
- ASTM D 5894 - Cyclic Salt Fog/UV Expos.of Painted Metal. (Fog/Dry Cabinet and UV/Condensat.Cabinet
- ASTM G 85 – Annex A5 – Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing
- ASTM G 87 – Standard Practice for Conducting Moist SO<sub>2</sub> Tests
- ASTM G 154 – Standard Practice for Operating Fluoresc.(UV) Lamp App.for Exp.of Nonmetallic Materials
- ASTM G 155 – Standard Practice for Operating Xenon Arc Light App.for Exp.of Nonmetallic Materials
- ISO 3231 – Paints and varnishes – Determin.of resistance to humid atmospheres containing sulfur dioxide
- ISO 6270-2 – Condensation (in-cabinet exposure with heated water reservoir)
- ISO 9227 – Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests
- ISO 11507 – Paint and varnishes – Exposur. of coatings to artificial weathering – Exposure to Fluoresc.UV
- ISO 12944-2 – Paints and varnishes - Corr.steel struct.by protect.paint systems - Classification of environ.
- ISO 12944-9 – Protect.paint syst.and laborat.performance test methods for offshore and related structures
- ISO 16474-3 – Paints and varnishes – Meth.of exposure to laborat.light sources: Fluorescent UV lamps
- ISO 20340 – Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structures
- Petrobras N-2680 – Tinta Epóxi, Sem Solventes, Tolerante a Superfícies Molhadas

## Agradecimentos

Dario Mendonça da Mast pelas contribuições sobre produtos da Q-LAB representados no Brasil pelo Grupo Mast (<https://www.mastgrupo.com.br/ensaio/1/mast-lab-ensaios-de-intemperismo-e-corrosao>) e a Felipe Fredo Naciuk da SW