



## Seleção de esquemas de pintura com base no desempenho anticorrosivo

*Neusvaldo L. Almeida*

*IPT*

*Victor Solymossy*

*Petrobras*

*Quintela*

*Petrobras*



Dez/2014



## Como avaliar desempenho...

### Caracterização

1	Aderência à Tração
2	Resistência à abrasão
3	Resistência ao Impacto
4	Flexibilidade
5	Teor de Solvente na tinta líquida

Além de outras características da tinta líquida !

### Desempenho

1	Névoa salina neutra
2	Câmara de umidade saturada
3	Kesternich
4	Prohesion
5	UV-A / B
6	Ensaio cíclicos de corrosão
7	Scab Test
8	Descolamento catódico

9	Célula atlas
10	Autoclave
11	Imersão em água destilada
12	Imersão em água do mar
13	Imersão em produtos químicos
14	Imersão em Xileno
15	Fadiga e corrosão
16	EIS / Sonda Kelvin

## A evolução dos Ensaio Acelerados de Corrosão ...

ASTM B117-64

Standard Method Of Salt Spray (Fog) Testing

A tinta fosfato de zinco tinha bom desempenho em atmosfera industrial mas no SS (ASTM B-117) era ruim.

A hipótese: No SS, ausência de amônia e sulfato, além de condensação e secagem.

Um ensaio com uma solução 3,25 % de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 0,25 % de NaCl observou uma boa correlação com corpos-de prova que foram expostos em atmosfera industrial, durante 14 anos.

*(HARRISON, J. B. The realistic prediction of primer performance - A case history. Journal of the Oil & Color Chemistry Association, v. 62, p. 18-22, 1979).*

## A Filosofia e a Proteção Anticorrosiva ...

Em 1979, Timmins misturou ciclos de secagem e umidificação com uma versão diluída da solução de Harrison (0,40 % de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 0,05 % de NaCl).

Primeiro ocorre a falha de aderência e depois vem a corrosão

**PROTECTION e ADHESION**



**PROHESION**

ASTM G 85 - Modified Salt Spray (Fog) Testing

Em 1992, a *Cleveland Society for Coatings Technology* comparou 5 ensaios acelerados com ensaios de exposição natural em 9 estações de corrosão atmosférica:

- 1) Névoa salina convencional (5% NaCl)
- 2) Névoa salina cíclica (5% NaCl com ciclos de secagem e condensação)
- 3) Prohesion (0,35%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 0,05% NaCl)
- 4) UV / Condensação combinado com o ciclo de secagem / umidificação do Prohesion
- 5) Ensaio de imersão em solução 0,35%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 0,05% NaCl / UV.

*Após seis meses de ensaios, não foi possível concluir praticamente nada quando comparado, entre si, os resultados das nove estações de exposição atmosférica.*

“Provavelmente a maneira mais confiável para avaliar revestimentos orgânicos é conhecer o seu comportamento sob condições iguais ou similares às de serviço”.

*DEAN, S. JR.W. Atmospheric. In: BABOL\N, R. Corrosion Tests and Standards: application and interpretation. Philadelphia, PA: ASTM, c 1995. p.l 16-125.*

## A Chuva Ácida e a Degradação dos Materiais ...



### Ensaio de simulação de Chuva Ácida

Em 1996, *Grossman* apresentou uma proposta de ensaio para simular a chuva ácida.

NaCl .....	5 %
HNO <sub>3</sub> .....	0,12 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0,17 %
NaOH .....	0,23 %
pH .....	3,5.

O ensaio alternava duas 2 h de névoa a 35 °C; 4 h de secagem a 60 °C, UR de 30% e 2 h de exposição a UR de 95 % a temperatura de 50 °C.

O ensaio de **chuva ácida** mostrou boa correlação com atmosferas marítimas e industriais (fator de correlação entre 80 % e 90 %).

Os avanços por aqui também não foram poucos ...

Ensaio de exposição offshore



*Gutemberg, Quintela, Fragata, Nara, Victor, Marcelo, Mauro, IPT*

## N-2680: Tintas epóxi sem solventes tolerante a superfícies molhadas

### Ensaio Cíclico I - 25 ciclos de 168 h, totalizando 4200 h:

- 80 h de exposição à UV-A e condensação de umidade (ASTM G 154 - ciclo de 4 h de exposição à UV-A a 60 °C e 4 h de condensação a 50 °C).
  - 72 h em névoa salina neutra (ISO 9227) com água do mar sintética (conforme ASTM D 1141).
  - 16 h de secagem à temperatura ambiente.
- 

### Ensaio Cíclico II - 12 ciclos de 336 h cada um totalizando 4032 h:

- 168 h de exposição à UV-A e condensação de umidade (ASTM G 154 - 4 h de exposição à UV-A a 60 °C e 4 h de condensação a 50 °C).
  - 168 h de exposição ao “Prohesion” (ASTM G 85 - 1 h de exposição à névoa salina a 25 °C e 1 h de secagem a 35 °C).
- 

### Ensaio Cíclico III - baseado em adaptações da ISO 20340 - 20 ciclos de 168 h (3360 h):

- 72 h de exposição à névoa salina neutra (ISO 9227, NaCl 5 %).
- 24 h de exposição a -10 °C.
- 72 h de exposição à UV-A e condensação de umidade (ASTM G 154 - 4 h de exposição à UV-A a 60 °C e 4 h de condensação a 50 °C).

## *Como avaliar desempenho...*

Temos que construir um conjunto de ensaios que permita avaliar comparativamente o desempenho dos revestimentos, levando em consideração condições especiais, quando for o caso.

1	Névoa salina neutra	9	Célula atlas
2	Câmara de umidade saturada	10	Autoclave
3	Kesternich	11	Imersão em água destilada
4	Prohesion	12	Imersão em água do mar
5	UV-A / B	13	Imersão em produtos químicos
6	Ensaio cíclico de corrosão	14	Imersão em Xileno
7	Scab Test	15	Fadiga e corrosão
8	Descolamento catódico	16	EIS / Sonda Kelvin



Quando  
Sistemas  
Falham !



## Tinta de proteção passiva

Inst. Itaú Cultural -SP



Fundação Cosipa



Inst. Itaú Cultural - SP

Tinta desenvolvida na Alemanha  
falhou no Brasil



Faces voltadas para o  
sol

O solvente não conseguiu  
“escapar”



Empolamento



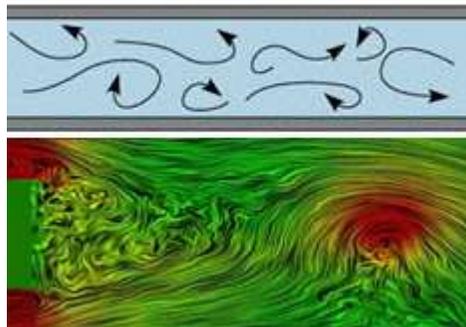
Canal do Sertão  
AL

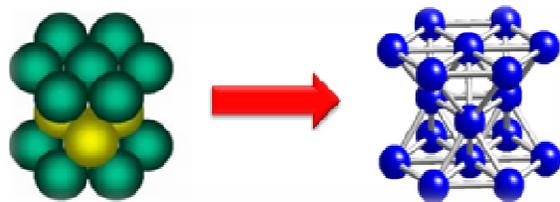
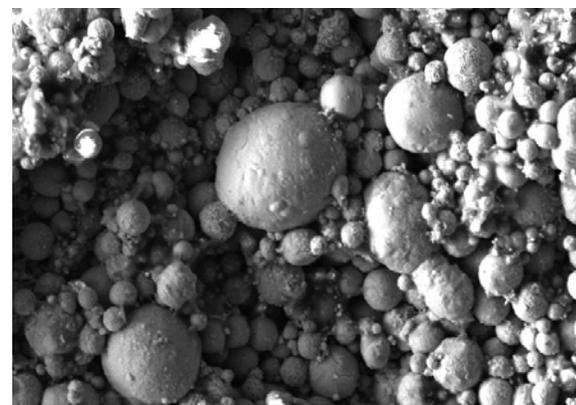
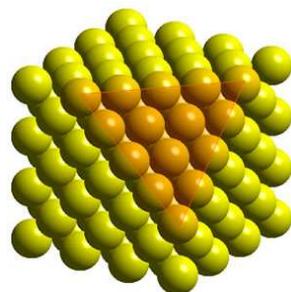
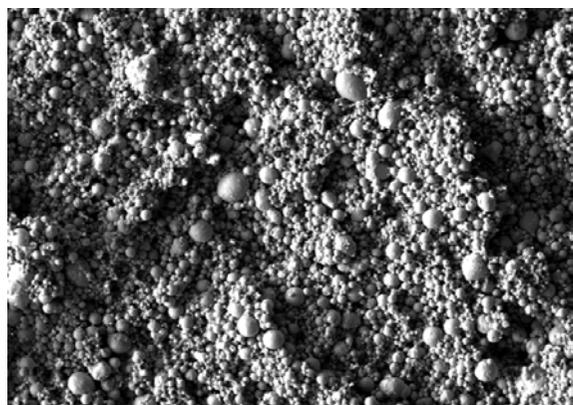
Tintas de 3 fabricantes  
falharam !!!



Teor de cloreto na água > que da água do mar !!!

### Escoamento turbulento





Como selecionar um sistema de pintura?

Todos os sistemas de pintura são igualmente efetivos?

Ensaio	Espessura Película Seca ( $\mu\text{m}$ )	Requisitos	
		Min.	Máx.
Massa Específica, $\text{g}/\text{cm}^3$	-	1,4	1,6
Sólidos por Massa, %	-	85	-
Sólidos por Volume, %	-	80	-
Tempo de Secagem ao Toque, h	140 - 160	-	3
Tempo de Secagem para Repintura, h	140 - 160	16	48
Tempo de Secagem à Pressão, h	140 - 160	-	16
Tempo de Vida Útil ("Pot-Life") da Mistura, h	-	2	-
Teor de Pigmentos, %	-	-	50
Teor de Fosfato de Zinco na Mistura, % em Massa	-	10	-
Finura de Moagem, $\mu\text{m}$	-	-	50
Consistência (UK)	-	-	110
Descaimento, $\mu\text{m}$	-	200	-
Poder de Cobertura:			
- branco (0095);	-	-	20
- cinza claro (0065);	-	-	15
- óxido de ferro (1733).	-	-	10

Ensaio	Espessura Película Seca ( $\mu\text{m}$ )	Requisitos	
		Min.	Máx.
Aderência, MPa	140 - 160	10	-
Resistência a Névoa Salina, h	280 - 320	1 500	-
Resistência a 100 % de Umidade Relativa, h	280 - 320	1 500	-
Resistência ao $\text{SO}_2$ , (2,0 L), Rondas	280 - 320	5	-
Resistência à Imersão em Água Salgada (3,5 % de NaCl), a 40 °C, h	280 - 320	1 500	-
Resistência à Imersão em Água Destilada, 40 °C, h	280 - 320	1 500	-
Resistência à Imersão em Xileno, h	280 - 320	1 000	-
Resistência à Imersão em Metil-Isobutil-Cetona, h	280 - 320	1	-
Resistência à Imersão em NaOH a 40 % a 25 °C, h	280 - 320	1 500	-

N-1201

REV. J

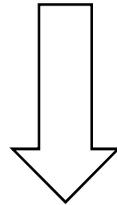
DEZ / 2006

## REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS PARA ÁREA INTERNA DE TANQUES DE ARMAZENAMENTO

Tipo de Tanque	Produtos		Revestimentos
Teto Fixo	Água doce e salgada Água de lastro Gasolinas Óleo diesel QAV Gasóleo	Óleo lubrificante Óleo combustível Aguarrás mineral Hexano Solvente para borracha	Tipo I N-2630 (1 d - 100 µm) N-2629 (2 d - 150 µm)
Teto Flutuante	Gasolinas Nafta Óleo diesel QAV		
Teto Fixo ou Flutuante	Álcool etílico anidro Álcool etílico hidratado		Tipo II N-1662 (1 d - 75 µm)
Teto Fixo e Flutuante	Petróleo Água produzida		Tipo III N-2912 (1 d - 800 µm)

Revestimento	Procedimento para Tratamento da Superfície	Grau de Acabamento para o Jato Abrasivo (Norma ISO 8501-1)	Grau de Acabamento para o Hidrojateamento (Norma NACE No. 5)
I, II e III	Tratar com jato abrasivo ou hidrojateamento, conforme norma PETROBRAS N-9	Grau SA 2 1/2	Grau WJ-2

Na prática, há um conjunto de especificações não necessariamente relacionadas às características do ambiente de exposição



N-2288: Tinta de Fundo Epóxi Pigmentada com Alumínio

N-2677: Tinta de Poliuretano Acrílico

N-2680: Tinta Epóxi sem solvente Tolerante a Superfície Molhada

## ISO 12944: Corrosividade e Sistemas de Pinturas

<i>Categorias de corrosividade</i>	<i>Perda de espessura (<math>\mu\text{m}</math>) - AC</i>	<i>Perda de espessura (<math>\mu\text{m}</math>) - Zn</i>	<i>Exterior</i>	<i>Interior</i>
C1 Muito baixo	$\leq 1,3$	$\leq 0,1$	-	Edifícios aquecidos, com atmosferas limpas: escritórios, shoppings, escolas, hotéis.
C2 Baixo	$1,3 \leq t_c < 25$	$0,1 \leq t_c < 0,7$	Atmosferas com baixo nível de poluição. Áreas rurais.	Edifícios não aquecidos onde pode ocorrer condensação: garagens, áreas de esportes.
C3 Médio	$25 \leq t_c < 50$	$0,7 \leq t_c < 2,1$	Atmosfera urbana e industrial, com dióxido de enxofre moderado. Áreas do litoral com baixa salinidade.	Salas de produção com alta umidade e alguma poluição do ar: fábricas de alimentos, lavanderias, cervejarias, laticínios.
C4 Alto	$50 \leq t_c < 80$	$2,1 \leq t_c < 4,2$	Áreas industriais e áreas de litoral com salinidade moderada.	Plantas químicas, piscinas, navios e embarcações de litoral.
C5-I Muito alto (industrial)	$80 \leq t_c < 200$	$4,2 \leq t_c < 8,4$	Áreas industriais com alta umidade a atmosfera agressiva	Edifícios ou áreas com quase permanente condensação e com alta poluição
C5-M Muito alto (marinho)	$80 \leq t_c < 200$	$4,2 \leq t_c < 8,4$	Áreas de litoral e offshore com alta salinidade	Edifícios ou áreas com quase permanente condensação e com alta poluição

## ISO 12944

Corrosivity category as defined in ISO 12944-2	Durability ranges	ISO 2812-1 <sup>1)</sup> (chemical resistance)	ISO 2812-2 (water immersion)	ISO 6270 (water condensation)	ISO 7253 (neutral salt spray)
		h	h	h	h
C2	Low	—	—	48	—
	Medium	—	—	48	—
	High	—	—	120	—
C3	Low	—	—	48	120
	Medium	—	—	120	240
	High	—	—	240	480
C4	Low	—	—	120	240
	Medium	—	—	240	480
	High	—	—	480	720
C5-I	Low	168	—	240	480
	Medium	168	—	480	720
	High	168	—	720	1 440
C5-M	Low	—	—	240	480
	Medium	—	—	480	720
	High	—	—	720	1 440

# Algumas condições de exposição



Quais são as soluções para cada uma das situações apontadas ?

Como avaliar ?

Um conjunto de ensaios acelerados que possam avaliar comparativamente o desempenho.

## E as Características Especiais ...

1. *Abrasão*
2. *Proteção Catódica*
3. *Tensões*
4. *Impacto de gotas*
5. *Microrganismos ...*



Quintela & Victor  Uma nova proposta

*(Fragata, Koebisch e Neusvaldo)*



Sistemas de Pintura	Características
<i>Sistema 1</i>	<i>Aço-carbono de estrutura e exterior de equipamentos.</i>
<i>Sistema 2</i>	<i>Superfície interna de tanques de aço para o armazenamento de água potável.</i>
<i>Sistema 3</i>	<i>Superfície interna de tanques de aço para o armazenamento de água do mar e tanques de lastro.</i>
<i>Sistema 4</i>	<i>Superfície interna de tanques de aço para o armazenamento de petróleo cru e de diesel.</i>
<i>Sistema 5</i>	<i>Tanques de armazenamento de água produzida e vasos de processo com temperaturas de até 150 °C.</i>
<i>Sistema 6</i>	<i>Outros produtos químicos específicos.</i>

Sistemas de Pintura	Características
<i>Sistema 7</i>	<i>Passarelas e rotas de fuga.</i>
<i>Sistema 8</i>	<i>Substratos diferentes de aço-carbono (alumínio, aço-carbono galvanizado e aço inoxidável sem isolamento).</i>
<i>Sistema 9</i>	<i>Revestimento interno ou externo de substratos de aço-carbono ou aço inoxidável com temperaturas de até 150 °C.</i>
<i>Sistema 10</i>	<i>Substratos de aço-carbono ou aço inoxidável, localizados na zona de variação de maré.</i>
<i>Sistema 11</i>	<i>Substratos de aço-carbono ou aço inoxidável, localizados em áreas submersas.</i>
<i>Sistema 12</i>	<i>Revestimentos de áreas internas, ventiladas e não imersas.</i>

Sistemas	Meio de exposição	Material / Equipamento	Ensaio, exemplos
S1	Água do mar / água de lastro - Imersão	Tanques aço-carbono	Resistência a água do mar e a água destilada.
S2	Petróleo cru e diesel – Imersão	Tanques aço-carbono	Resistência a solventes; Flexibilidade; resistência à corrosão fadiga; resistência a fungos.
S3	Água produzida, 150°C	Tanques aço-carbono	Resistência a gases; salinidade; temperatura; pressão.

Evoluir dentro desse conceito

## *O Papel dos Ensaio Acelerados...*

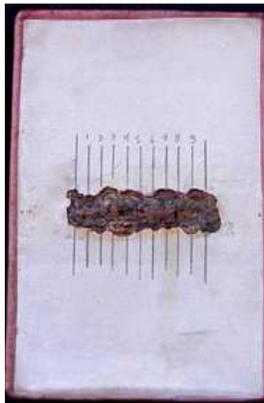
Os ensaios acelerados de corrosão são usados exhaustivamente e sua função é comparar coisas comparáveis !!!

Névoa salina neutra (Salt Spray)

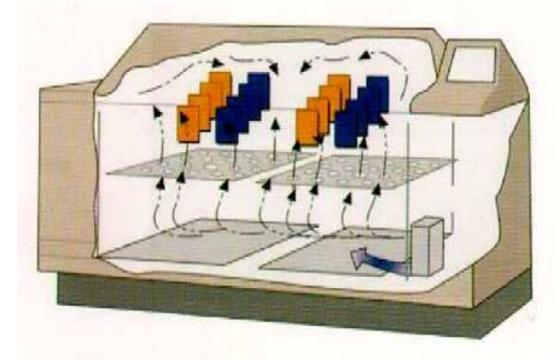
Ainda é de longe o mais usado ...

Qual deve ser o tempo ideal de ensaio?

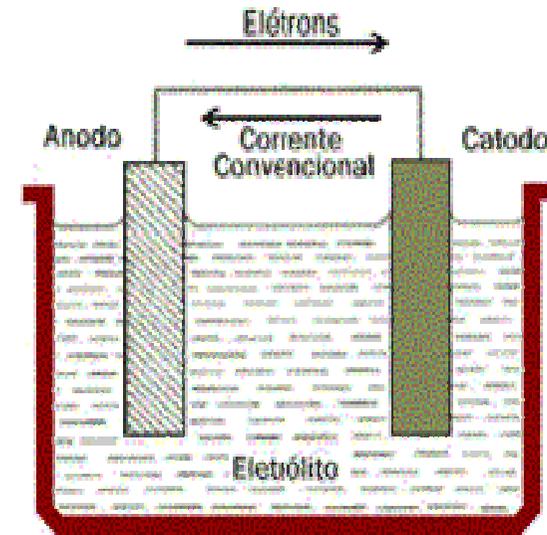
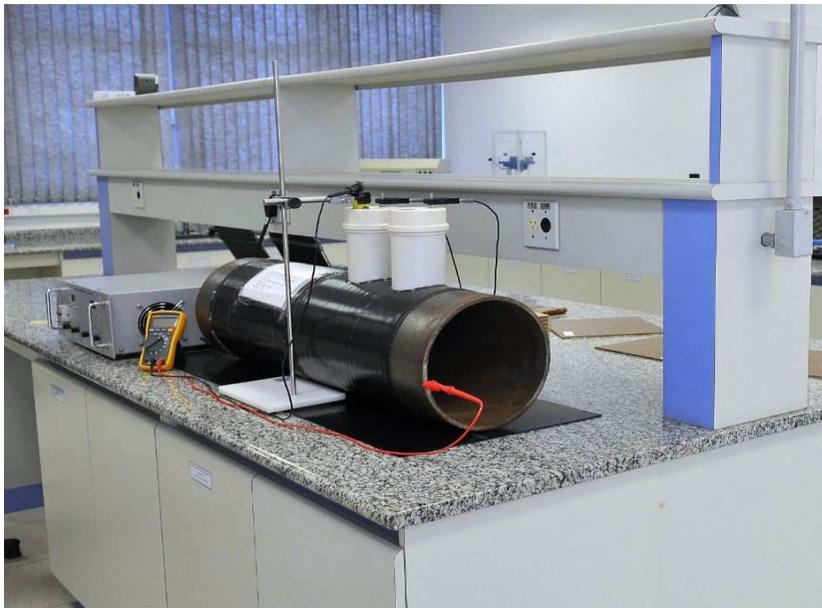
O que avaliar?



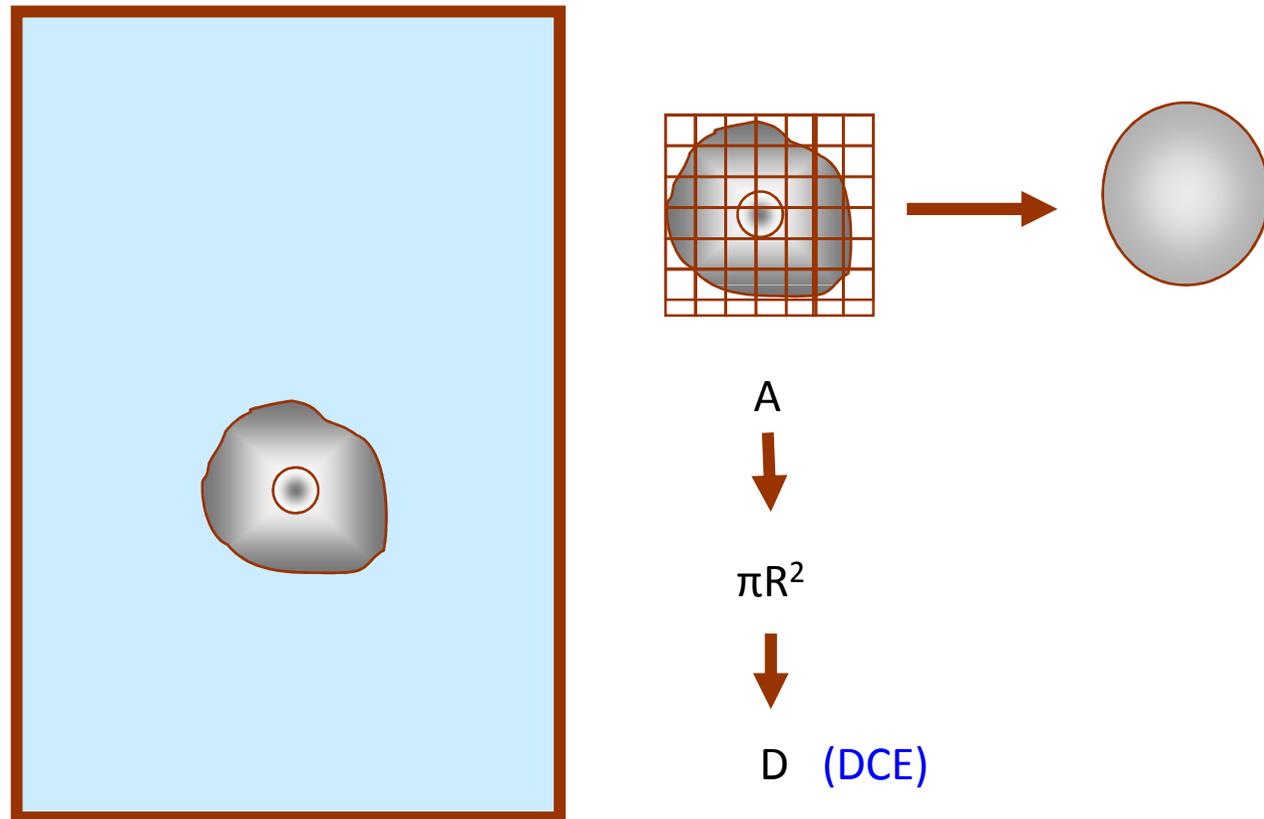
Isto é um resultado ruim?



# Descolamento Catódico



# Descolamento Catódico



Ensaio de Imersão ...

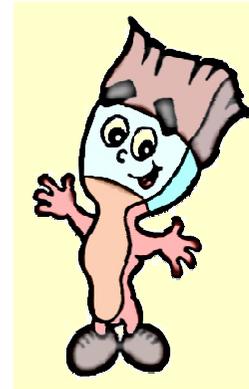
Qual tempo de ensaio pode ser considerado ideal ?

Qual a conclusão possível sobre um dado revestimento que resistiu a 2000 h no ensaio de imersão de água do mar por exemplo ?

Será que poderia associar a outro ensaio para obter um resultado mais representativo ?

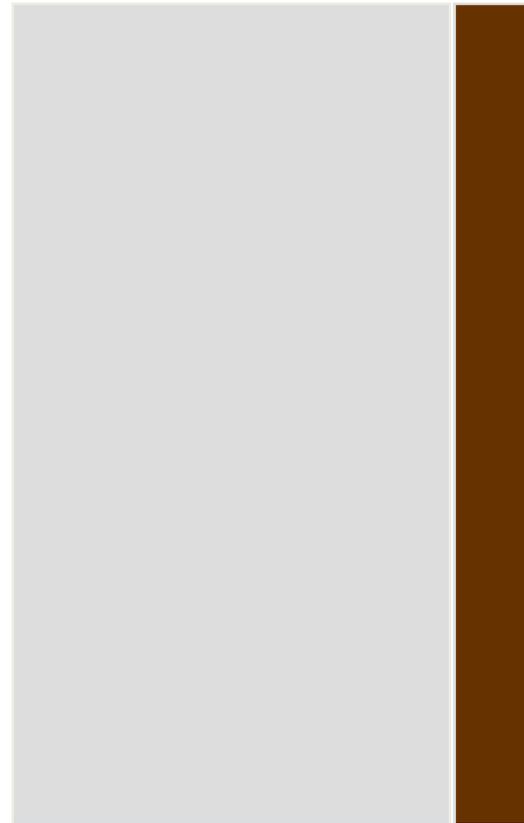


Ensaio Eletroquímico iriam bem ...



Xá comigo !

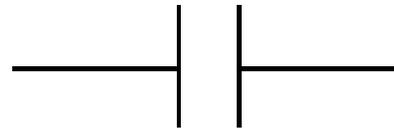
*Cortesia de Celso Gnecco*



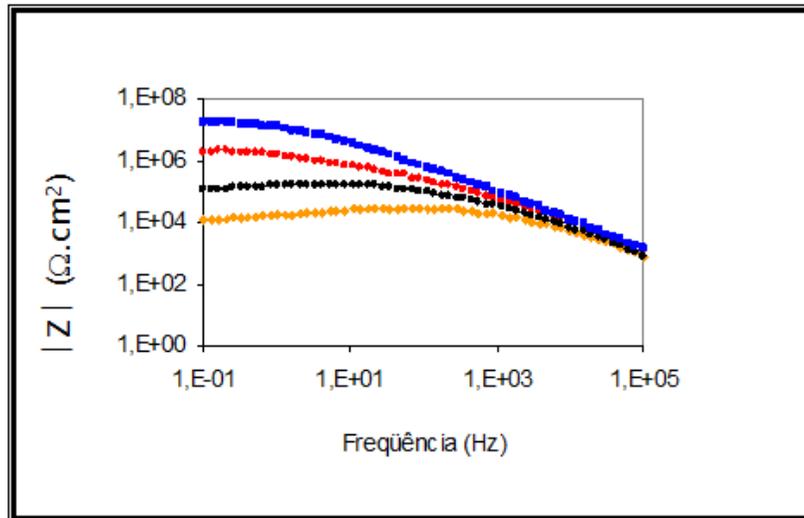
Não condutor



Dielétrico



## Variação do Módulo da Impedância com o tempo



## Annex A (normative)

### Ageing procedure

The exposure cycle used in this procedure lasts a full week (168 h) and includes:

- a) 72 h of exposure to UV and condensation in accordance with ISO 11507:2007 under the following conditions:
  - method A of ISO 11507:2007: alternating periods of 4 h exposure to UV at  $(60 \pm 3) ^\circ\text{C}$  and 4 h exposure to condensation at  $(50 \pm 3) ^\circ\text{C}$ ,
  - type II UV lamps (UVA-340) — see ISO 11507:2007, Subclause 5.1.2;
- b) 72 h of exposure to salt spray in accordance with ISO 9227;
- c) 24 h of exposure to low temperature at  $(-20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ .

Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7
UV/condensation — ISO 11507			Salt spray — ISO 9227			Low-temp. exposure at $(-20 \pm 2) ^\circ\text{C}$
						

Start the UV/condensation period with UV exposure and finish with condensation.

Between the salt spray and low-temperature periods, rinse the panels with deionized water but do not dry them.

At the beginning of the low-temperature period, the panel shall reach the temperature of  $(-20 \pm 2) ^\circ\text{C}$  within 30 min.

Expose the test panels for 25 cycles or 4 200 h.

*Tanques de armazenamento de água produzida e vasos de processo com temperaturas de até 150 °C.*

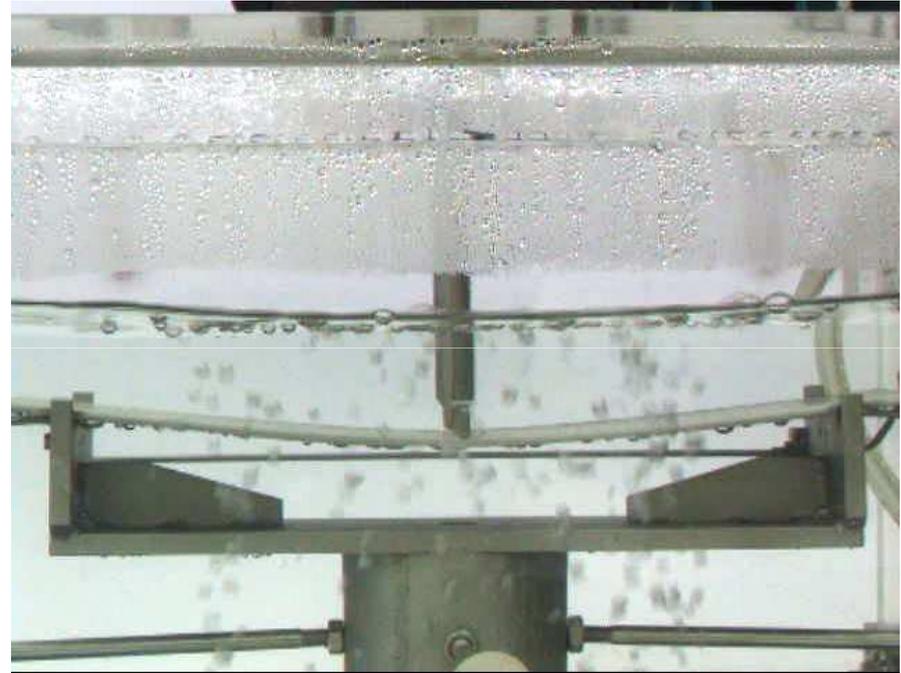


## Célula Atlas



Avalia a resistência química de revestimentos em condições de imersão.

Simula gradiente de temperatura entre as superfícies interna e externa, que ocorre em todo o revestimento. “*Cold wall effect*” leva a formação de bolhas e descolamento.



## Autoclave...



Avalia a resistência química de revestimentos em condições de imersão em HP-HT, mas sem gradientes de temperatura

## Célula Atlas, Autoclave e desempenho em campo ...



Os resultados dos dois ensaio são muitas vezes bem diferentes.  
A correlação entre os resultados dos testes de células Atlas e o desempenho de campo é pobre.

*Aço-carbono de estrutura e exterior de equipamentos.*

- ✓ Ensaio Cíclico de Corrosão – ISO 20340
- ✓ Aderência à Tração – ASTM D 4541
- ✓ Teor de Solvente na tinta líquida
- ✓ Imersão em água do mar
- ✓ Resistência ao Impacto

*Superfície interna de tanques de aço para o armazenamento de água potável.*

- Resistência à abrasão
- Aderência à tração
- Imersão em água destilada
- Descolamento catódico
- Teor de solvente na tinta líquida
- Flexibilidade

*Superfície interna de tanques de aço para o armazenamento de água do mar e tanques de lastro.*

*Superfície interna de tanques de aço para o armazenamento de petróleo cru e de diesel.*

Ensaio
<i>Resistência à abrasão</i>
<i>Aderência à tração</i>
<i>Imersão em água destilada</i>
<i>Descolamento catódico</i>
<i>Teor de solvente em cada tinta líquida</i>
<i>Flexibilidade</i>

Ensaio
<i>Resistência à abrasão</i>
<i>Aderência à tração</i>
<i>Imersão em água destilada</i>
<i>Descolamento catódico</i>
<i>Teor de solvente em cada tinta líquida</i>
<i>Flexibilidade</i>
<i>Imersão em Xileno</i>

*Tanques de armazenamento de água produzida e vasos de processo com temperaturas de até 150 °C.*

*Outros produtos químicos específicos.*

Ensaio
<i>Resistência à abrasão</i>
<i>Aderência à tração</i>
<i>Imersão em água destilada</i>
<i>Imersão em Xileno</i>
<i>Célula atlas com água salgada</i>
<i>Ensaio em autoclave</i>
<i>Descolamento catódico</i>
<i>Teor de solvente em cada tinta líquida</i>

Ensaio
<i>Resistência à abrasão</i>
<i>Aderência à tração</i>
<i>Imersão em água destilada</i>
<i>Imersão em Xileno</i>
<i>Imersão em produto químico específico</i>
<i>Descolamento catódico</i>
<i>Teor de solvente em cada tinta líquida</i>
<i>Flexibilidade</i>

## *Passarelas e rotas de fuga*

Ensaio
Resistência à abrasão
Resistência ao Impacto
Ensaio cíclico de corrosão
Aderência à tração
Imersão em água do mar
Teor de solvente em cada tinta líquida

*Substratos diferentes de aço-carbono (alumínio, aço-carbono galvanizado e aço inoxidável sem isolamento).*

Ensaio
Ensaio cíclico de corrosão
Resistência à abrasão
Aderência à tração
Resistência ao Impacto
Imersão em água do mar
Teor de solvente em cada tinta líquida

*Revestimento interno ou externo de aço-carbono ou aço inoxidável com temperaturas de até 150 °C.*

<i>Resistência à abrasão</i>
<i>Aderência à tração</i>
<i>Resistência ao impacto</i>
<i>Imersão em água destilada</i>
<i>Imersão em água do mar</i>
<i>Imersão em xileno</i>
<i>Imersão em produto químico específico</i>
<i>Célula atlas com água salgada</i>
<i>Ensaio em autoclave</i>
<i>Descolamento catódico</i>
<i>Teor de solvente em cada tinta líquida</i>
<i>Flexibilidade</i>

*Substratos de aço-carbono ou aço inoxidável, localizados na zona de variação de maré.*

<b>Ensaio</b>
<i>Ensaio cíclico de corrosão</i>
<i>Resistência à abrasão</i>
<i>Aderência à tração</i>
<i>Imersão em água destilada</i>
<i>Descolamento catódico</i>
<i>Teor de solvente em cada tinta líquida</i>
<i>Resistência ao Impacto</i>

*Substratos de aço-carbono , aço inoxidável, localizados em áreas submersas.*

*Revestimentos de áreas internas, ventiladas e não imersas.*

Ensaio
<i>Resistência à abrasão</i>
<i>Aderência à tração</i>
<i>Imersão em água destilada</i>
<i>Descolamento catódico</i>
<i>Teor de solvente na tinta líquida</i>
<i>Flexibilidade</i>

Ensaio
<i>Ensaio cíclico de corrosão</i>
<i>Imersão em água do mar</i>
<i>Aderência à tração</i>
<i>Teor de solvente em cada tinta líquida</i>



*Desenvolver ou aperfeiçoar metodologias para qualificação de sistemas de pintura por desempenho.*

*Formação de um banco de sistemas de pintura de fornecedores qualificados por desempenho.*

## Como fazer ?

*Os fabricantes indicam seus soluções para atender os requisitos de desempenho exigidos e outras informações:*

- 1. Tratamento superficial;*
- 2. Espessura das camadas de tinta;*
- 3. Intervalos de repintura;*
- 4. Condições ambientais mínimas para a preparação de superfície, aplicação das tintas e cura;*
- 5. Método de aplicação e equipamentos necessários;*
- 6. Tipo de solvente e diluição máxima permitida;*
- 7. Determinação das cores em cada demão;*
- 8. Procedimento para execução de reparos.*

*Em consonância com as legislações ambientais.*