

Ensaio cíclicos de corrosão: estado da arte e perspectivas

Celso Gnecco
Gerente Treinamento Técnico
Sherwin-Williams do Brasil - Divisão Sumaré

Rev.: 28/01/99

Até a década de 80 os ensaios de corrosão em laboratórios no Brasil se limitavam aos tradicionais ensaios de Névoa Salina, de Umidade, de Exposição ao Anidrido Sulfuroso (Dióxido de Enxofre), de Exposição ao Intemperismo artificial, com lâmpada de Xenônio ou de Carbono (Weatherometer) e Exposição à luz Ultravioleta com condensação de umidade (QUV).

Os ensaios Prohesion e a combinação Prohesion/Luz UV foram introduzidos na década de 90.

Névoa salina

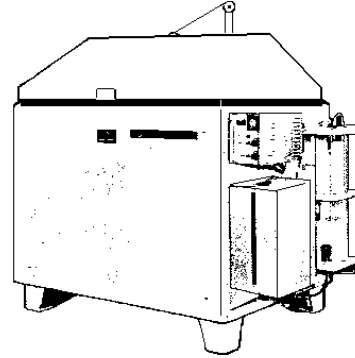
Norma de origem: ASTM B-117

Norma Brasileira: ABNT NBR 8094

Em um ambiente marítimo, onde a névoa é produzida pela rebentação das ondas nas 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. Nos mares, a água tem cerca de 3,5% de 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 %, em temperatura de $35^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, pH da solução entre 6,5 e 7,2 e umidade relativa de aproximadamente 97 % .

A coleta da solução utilizando um funil com 10 cm de diâmetro deve ser entre 1,0 e 2,0 ml/h em um período mínimo de 16 horas.

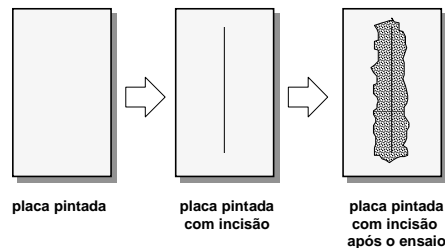
As placas pintadas ficam posicionadas a um ângulo de 15 a 30 graus em relação a vertical. O agente agressivo neste ensaio é o íon cloreto (Cl^-) que provoca intensa corrosão. As normas não fixam o tempo de ensaio. Quem estipula tempos são os compradores, através de especificações.



Câmara de névoa salina

Outro fato que colabora para a névoa salina ser corrosiva é que a água salgada condensada é um eletrólito forte. Para que a corrosão ocorra, em uma placa de aço carbono é necessário que haja áreas com potencial elétrico diferente, contato elétrico entre estas áreas e presença de um eletrólito (líquido condutor de corrente elétrica através de íons).

É usual que as placas pintadas expostas ao ensaio de névoa salina sofram uma incisão, ou seja um corte, de 0,5 mm de largura no meio da placa, no sentido longitudinal. No ensaio de névoa salina, observa-se o avanço da ferrugem sob a película de tinta a partir da incisão, formação de bolhas e o destacamento da tinta na região adjacente ao corte intencionalmente provocado. Quanto mais eficiente é a tinta ou o sistema de pintura, menor será o avanço da ferrugem.



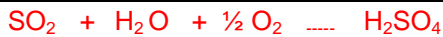
Incisão na placa pintada

Anidrido Sulfuroso

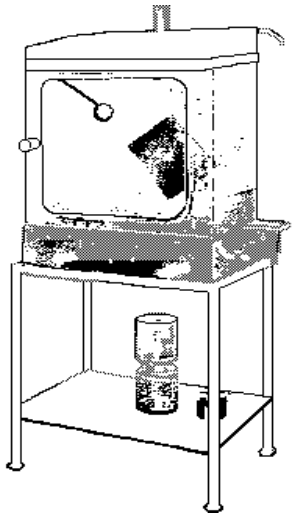
Norma de origem: DIN 50018

Norma Brasileira: ABNT NBR 8096

Este ensaio procura simular a atmosfera de uma região industrial altamente poluída com gás Anidrido Sulfuroso (SO_2) também chamado de Dióxido de Enxofre. Este gás é produzido na queima de combustíveis que contém compostos de enxofre (ex. óleo combustível e diesel). O SO_2 em presença de alguns metais, comuns nas ligas do aço e em presença de umidade e oxigênio se transforma em ácido sulfúrico (H_2SO_4). Assim são produzidas as chamadas chuvas ácidas em ambientes industriais.



A câmara, também chamada de Kesternich, tem volume de 300 L. Com 2 L de gás SO_2 , a concentração deste gás no interior da câmara durante as 8 horas em que permanece fechada é de 6.666,66 ppm. Esta é uma condição muito agressiva, pois em uma região industrial como Capuava por exemplo, a concentração em um dia muito poluído não chega a 0,5 ppm.



Câmara de exposição ao anidrido sulfuroso (SO_2)

Um ciclo (ou ronda) corresponde a **24 horas**, sendo:

- **8 horas** fechada, com injeção de 2 Litros de gás SO_2 em temperatura de 40 ± 3 °C e umidade relativa do ar de 100 % (atmosfera saturada),

- **16 horas** aberta, nas condições ambientes (com a câmara desligada).

Umidade

Norma de origem: ASTM D 2247

Norma Brasileira: ABNT NBR 8095

Este ensaio simula condição de extrema umidade, porém sem poluição e sem sais. As condições no interior da câmara durante o ensaio são de 100% de umidade relativa do ar (atmosfera saturada) e temperatura de 40 ± 3 °C.

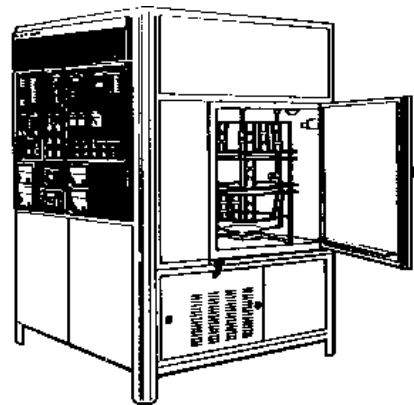
O ensaio é conduzido por ciclos contínuos de 24h onde a água evapora do fundo aquecido da câmara e condensa nos corpos de prova e nas paredes, gotejando e retornando ao fundo da câmara.

A câmara é praticamente a mesma do ensaio de anidrido sulfuroso, exceto que não é injetado o gás e o funcionamento é contínuo. Neste ensaio é comum aparecerem bolhas na pintura por causa do fenômeno de osmose.

Intemperismo artificial (Weatherometer)

Norma de origem: ASTM G-26

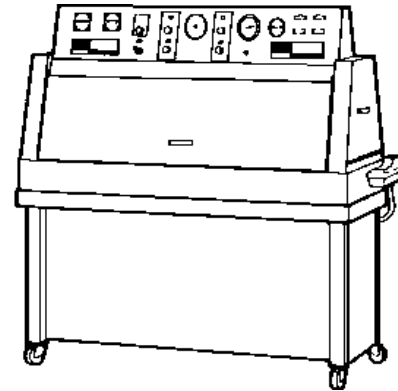
O ensaio consiste de uma câmara contendo um suporte onde são afixadas as placas pintadas. Este suporte gira a velocidade de 1 rotação por minuto, em torno de uma lâmpada de gás xenônio de 6.500 W.



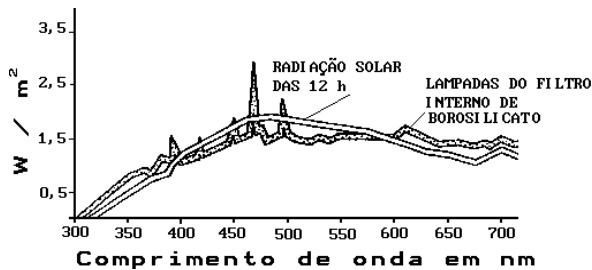
Câmara de intemperismo artificial

Pela norma ASTM G 26, as placas pintadas ficam expostas a radiações UV e IV e a

pulverização de água em ciclos de 2 h, sendo 102 minutos de luz e 18 minutos de luz e água. Durante a exposição a luz somente, a temperatura de placas pintadas com tinta negra pode chegar a 63 °C. A água pulverizada sobre as placas é desmineralizada e entra na câmara à temperatura ambiente, o que faz com que a temperatura das placas sofra um abaixamento brusco. A umidade relativa do ar no interior da câmara varia de 30 % durante os 102 minutos de luz até próximo de 100 %, durante os 18 minutos de pulverização com água.



Câmara Q-UV



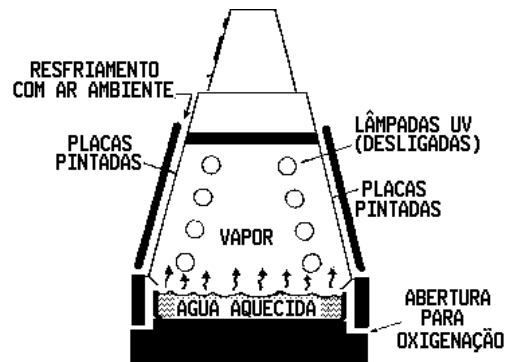
Espectro da lâmpada de xenônio de 6,5 kW

A câmara com lâmpada de xenônio foi uma evolução da câmara com lâmpada de carbono onde dois eletrodos de carvão, formam sob alta voltagem, um arco voltaico que emite espectro com maior intensidade na região do ultravioleta. A Lâmpada de xenônio tem um espectro mais próximo da luz solar do meio dia do verão. As condições de funcionamento da câmara com arco de carbono são determinadas pela norma ASTM G 23.

A câmara possui uma bandeja na parte inferior, onde a água é aquecida. Há 8 lâmpadas que emitem luz UV-B ou UV-A e as placas pintadas ficam fazendo 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.

Q-UV

Norma de origem: ASTM G-53
Norma Brasileira: ABNT NBR 9512



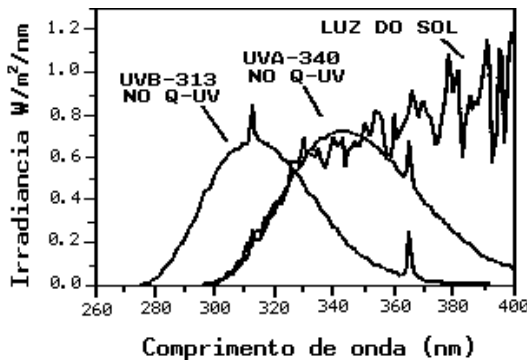
Vista do interior da Câmara em corte

No espectro Eletromagnético, a faixa de radiação Ultravioleta vai de 250 a 400 nanômetros (nm), Nesta região são encontradas três tipos de radiações ultravioleta:

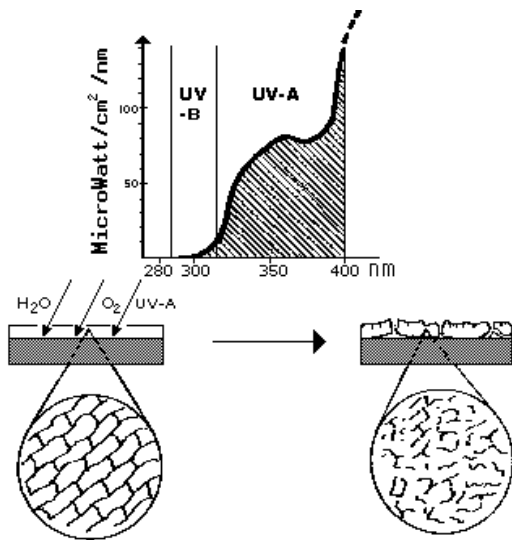
- **UV - A** (315 a 400 nm)
Causa alguma degradação nos polímeros
Passa através de janela de vidro
- **UV - B** (280 a 315 nm)
Responsável pela maior parte dos danos aos polímeros
É absorvida pela janela de vidro

- **UV - C** (abaixo de 280 nm)
Encontrada na radiação solar somente no espaço.
É filtrada pela camada de ozônio na atmosfera

A luz ultravioleta é uma forma de energia danosa para polímeros e pigmentos. São evitadas radiações abaixo de 280 nanômetros por tratarem-se de energia não natural e portanto não significativas para o ensaio.



Espectros das radiações UV x luz solar



Degradação de polímeros pela luz UV

Os ciclos de luz, condensação e controle de temperatura são programáveis para repetição automática.

Um teste de intemperismo que produzisse UV e condensação teria a vantagem do sinérgismo 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. A umidade condensa principalmente a noite, e a UV está presente na luz do sol somente ao redor do meio dia. Por esta razão o Q-UV foi programado para períodos separados de UV e condensação. A câmara funciona de tal maneira que os ciclos se repetem 24 h por dia, 7 dias por semana 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.
- 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. O grau de reações fotoquímicas é proporcional ao tempo de exposição ao UV e à temperatura de exposição. O ciclo com 4 h de UV a 70 °C + 4 h de condensação a 40 °C é uma combinação típica.

Q-FOG

Trata-se de uma câmara de ensaios cíclicos da **Q-Panel Lab Products**, empresa americana de Cleveland-Ohio, o mesmo fabricante da câmara Q-UV.

A câmara é construída em plástico reforçado com fibra de vidro (fiberglass) e é capaz de trabalhar com as seguintes funções:

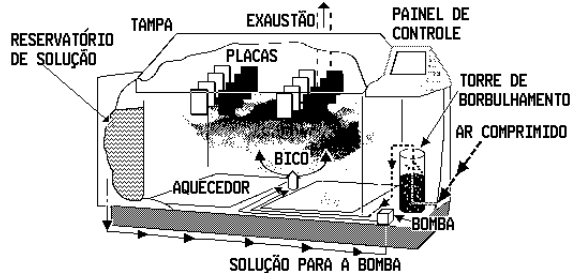
Função névoa:

Durante esta função a câmara pode funcionar como uma névoa salina convencional.

- A solução corrosiva é bombeada do reservatório para o bico, onde é misturada com o ar comprimido. O recolhimento de névoa é semelhante ao ensaio de névoa salina, com 0,5 a 1,5 ml por hora em um funil com 10 cm de diâmetro da boca.
- O ar comprimido é umidificado por passagem através da torre de borbulhamento em seu caminho para o bico

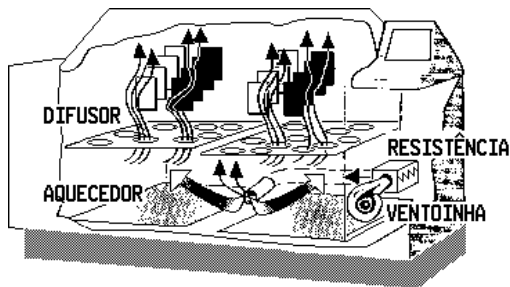
(exceto para o ensaio de Prohesion, que veremos a seguir)

- Os aquecedores mantêm a câmara na temperatura programada



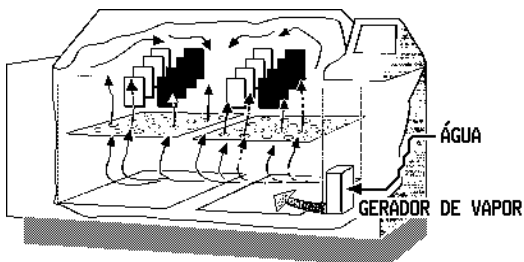
Função Secagem:

Durante esta função, uma ventoinha força o ar do ambiente através de resistências e o introduz já aquecido no interior da câmara. Isto cria uma condição de baixa umidade no interior da câmara. A temperatura da câmara é controlada pelos aquecedores e pelas resistências.



Função Umidade

Durante esta função, a câmara é mantida com 100% de umidade relativa graças ao vapor de água aquecido produzido por um gerador de vapor. O gerador mantém a temperatura da câmara programada.



ENSAIOS COM O Q-FOG

Com esta câmara pode-se realizar, além dos ensaios de Névoa salina e Umidade, os

ensaios de **Prohesion** e **Corrosão/intemperismo** entre outros.

a) PROHESION

O ensaio de Prohesion foi desenvolvido na Inglaterra para tintas de manutenção industrial. A solução de eletrólito usado no ensaio de Prohesion é muito mais diluída do que a da tradicional névoa salina. Em compensação o ar de atomização não é saturado com água. As placas pintadas ficam posicionadas a cerca de 15 a 30 graus em relação a vertical.

O ciclo de Prohesion é o seguinte:

1 hora névoa	<p>Névoa de eletrólito a 25°C <u>Composição da solução de eletrólito:</u> 0,05% de Cloreto de Sódio NaCl + 0,35% de Sulfato de Amônia (NH₄)₂ SO₄ Os agentes agressivos são os íons (Cl⁻) e (SO₄⁻) O pH da solução deve estar entre 5,0 e 5,4 e a coleta de névoa entre 0,5 e 1,5 ml/h</p>
1 hora seca	<p>Secagem com ar quente a 35°C 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>

O ciclo completo é de 2 h sendo 1 h com névoa de eletrólito e 1 h com ar quente seguido de ar a temperatura do ambiente do laboratório, até secagem das placas.

O ensaio foi padronizado pela ASTM em 1994 como método ASTM G 85 anexo 5.

b) CORROSÃO/INTEMPERISMO

Norma ASTM D 5894-96

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 de ciclos de uma semana de

Prohesion alternados com uma semana de exposição ao Q-UV. A duração típica deste ensaio é de 2.000 horas

O ciclo de Corrosão/intemperismo , que foi padronizado pela ASTM é o seguinte:

1 semana	Prohesion
Depois as placas pintadas são manualmente transportadas para a câmara de Q-UV onde são expostas por uma semana seguindo o seguinte ciclo:	
4 horas luz	Exposição a luz ultravioleta com lâmpadas de UVA-340 Temperatura de 60°C
4 horas condensação	Condensação Temperatura de 50°C
O ciclo completo é de 8 h sendo 4 h com luz e 4 h com condensação sem luz. Após uma semana neste ciclo, as placas são transportadas manualmente para a câmara de Q-FOG onde ficam mais uma semana e assim por diante.	

Relação entre tempo na câmara e tempo real

Não há relação estabelecida entre o tempo de exposição nas câmaras e o tempo de vida útil real dos produtos ensaiados. As câmaras permitem no entanto, a comparação dos desempenhos de materiais. Assim, se determinado 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 será maior essa durabilidade, os testes não poderão prever, a menos que se faça estudo específico para um determinado local, com o mesmo material base, a mesma tinta , pintada da mesma forma e com a mesma espessura e ainda, colocadas em posição bem definidas . No caso das câmaras, suas condições e a posição das placas 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. 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.

Os ensaios cíclicos combinados

Buscando aperfeiçoar estes ensaios de corrosão para torná-los mais precisos na previsão de comportamento de fórmulas de tintas, foi desenvolvido nas décadas de 60 e 70 na Inglaterra, o ensaio cíclico Prohesion que se mostrou especialmente útil para Tintas Anticorrosivas de Manutenção Industrial.

Em 1988 O Sr. Brian S. Skerry da Sherwin-Williams 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 por alguns de ciclo Skerry.

Com o introdução no mercado das tintas hidrossolúveis para superfícies metálicas houve uma necessidade de ensaios que tivessem uma relação mais próxima com a exposição natural. Os ensaios contínuos como Névoa salina e Umidade tinham comportamento muito abaixo do nível observado na exposição real ao intemperismo natural, talvez por serem muito severos e em condições que as pinturas não encontram na exposição real. Mesmo o ensaio de exposição ao Anidrido sulfuroso que é cíclico, por causa da concentração extremamente alta de SO₂, não conseguia apresentar uma correlação satisfatória com o intemperismo natural.

O ensaio combinado de corrosão/intemperismo permitiu comparar desempenhos não só de tintas hidrossolúveis, mas também das a base de solventes orgânicos.

O Sr. Brian Skerry, em recente trabalho apresentado no V Congresso Internacional da ABRAFATI demonstrou que o caminho para os ensaios acelerados de laboratório passa pela combinação de ciclos de névoa, secagem e luz UV, condições que se aproximam muito da exposição real ao intemperismo natural.

Nota: Prohesion é marca registrada da BP Chemicals Inc.Cleveland, Ohio USA.

Conclusão

Os ensaios cíclicos combinados tem se mostrado mais apropriados para testar novas formulações de tintas anticorrosivas e desempenho tanto de tintas modernas hidrossolúveis quanto de tradicionais tintas a base de solventes orgânicos.

Os ensaios clássicos de exposição a Névoa salina, à Umidade ou ao Anidrido sulfuroso, por serem contínuos ou com concentração de agente agressivo exagerado, não conduzem a resultados comparáveis com o desempenho em ambientes naturais. Os novos ensaios Prohesion e principalmente o combinado Corrosão/Intemperismo, produzem resultados muito mais próximos da realidade das exposições naturais.

Certamente novos ensaios combinados deverão surgir ou novos ciclos serão estudados, e este parece ser o futuro dos ensaios de laboratórios. Novas câmaras controladas por computadores e que executam sozinhas os vários ciclos programados previamente, deverão ser desenvolvidas. O objetivo será sempre o de obter em curto tempo resultados confiáveis e perfeitamente compatíveis com o desempenho das tintas e sistemas de

pintura durante a sua vida útil no ambiente de trabalho.

Agradecimento: ao Sr. Richard Gimenez, responsável pelo Laboratório de Corrosão da Sumaré, que colaborou com bibliografias e informações importantes.

Bibliografia:

- Folhetos da DRUCKMAN - Fabricante das câmaras de Névoa salina, Umidade e Anidrido sulfuroso
- Folhetos da Q-PANEL - Fabricante das câmaras de Q-UV e Q-FOG
- Normas ABNT NBR 8094,8095,8096 e ASTM G 53
- Artigo do Sr. Douglas M. Grossman da Q-Panel Company (L-821 11/89)
- Artigo do Sr. Brian S. Skerry apresentado no V Congresso Internacional da ABRAFATI
- Livro: Schmid, Eric V. - Exterior Durability of Organic Coatings
- Livro: Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia da ABRAFATI