



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDO COMPARATIVO DE ENSAIOS ACELERADOS
PARA SIMULAÇÃO DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA**

SÉRGIO LUIZ DE ASSIS

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

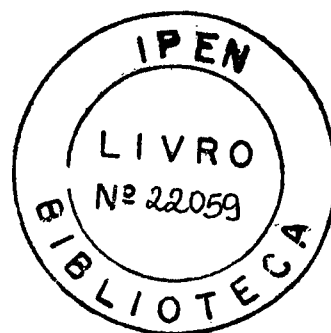
**Orientadora:
Dra. Isolda Costa**

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Estudo Comparativo de Ensaio Acelerados para Simulação da
Corrosão Atmosférica**

SÉRGIO LUIZ DE ASSIS



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Ciências na Área de Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear.**

Orientadora:

Dra. Isolda Costa

SÃO PAULO

2000

DEDICATÓRIA

À minha esposa, Silvia, pelo incentivo
e aos meus filhos, Juliana e Maurício
pela paciência.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Isolda Costa pela orientação, apoio, confiança e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/SP, a Diretoria de Materiais e ao Departamento de Engenharia de Materiais, pela oportunidade de realizar este trabalho e utilizar os seus laboratórios.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo apoio financeiro concedido para o trabalho.

Aos funcionários da biblioteca “Terezine Arantes Ferraz” do IPEN/SP, pela constante atenção e eficiência.

Ao técnico e amigo Olandir Vercino Corrêa, pela ajuda no preparo de soluções, pelas informações técnicas e o acompanhamento durante o transcorrer dos ensaios.

Ao MSc. Pedro Henrique Lopes Garcia, pela constante cooperação e troca de informações, muito importantes para a realização deste trabalho.

A MSc. Clarice Terui Kunioshi pelo companheirismo, acompanhamento, discussões, sugestões e incentivos durante toda execução deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho.

**ESTUDO COMPARATIVO DE ENSAIOS ACELERADOS PARA
SIMULAÇÃO DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA****Sérgio Luiz de Assis**

Neste trabalho, corpos-de-prova pintados com cinco sistemas de revestimento orgânico foram submetidos a ensaios acelerados por períodos de até 2000 horas, e a exposição ao intemperismo climático, durante dois anos e meio. Os ensaios acelerados adotados consistiram de névoa salina (ASTM B-117)[1]; Prohesion (ASTM G 85-98 annex 5A)[2]; Prohesion alternado com exposição a ciclos de radiação UV-A e condensação; Prochuva, que consistiu no ensaio descrito pela norma ASTM G 85-98, porém utilizando uma solução agressiva com composição típica da chuva da cidade de São Paulo, mil vezes mais concentrada, e Prochuva alternado com ciclos de radiação UV-A e condensação. Corpos-de-prova, dos cinco sistemas de revestimento sem e com incisão para exposição do substrato, foram ensaiados, utilizando os ensaios especificados, e o desenvolvimento de corrosão na superfície exposta do substrato e a partir desta, bem como a degradação do revestimento, foram acompanhados por observação visual, registro fotográfico e avaliados através de um método baseado nas normas ASTM D-610[3], ASTM D-714[4], ASTM D-1654[5] e ASTM D-3359[6]. Os resultados obtidos possibilitaram classificar os sistemas de revestimento em ordem de proteção conferida ao substrato de aço. As classificações obtidas, dos ensaios acelerados e do ensaio de exposição ao intemperismo foram comparadas com uma classificação desses mesmos sistemas fornecida pela literatura[7], para corpos-de-prova que foram expostos a atmosfera industrial. O objetivo foi identificar o ensaio acelerado que apresentasse melhor correlação com dados obtidos pela exposição ao intemperismo climático. A degradação dos sistemas apresentou forte dependência do tipo de ensaio utilizado, o que pode ser atribuído às diferentes condições de cada ensaio. A melhor correlação entre o ensaio acelerado e o ensaio de intemperismo foi observada entre o ensaio Prohesion alternado com ciclos de radiação UV-A e condensação.

A COMPARATIVE STUDY OF ACCELERATED TESTS TO SIMULATE ATMOSPHERIC CORROSION

Sérgio Luiz de Assis

In this study, specimens coated with five organic coating systems were exposed to accelerated tests for periods up to 2000 hours, and also to weathering for two years and six months. The accelerated tests consisted of the salt spray test, according to ASTM B-117[1]; Prohesion (ASTM G 85-98 annex 5A)[2]; Prohesion combined with cyclic exposure to UV-A radiation and condensation; "Prohchuva" a test described by ASTM G 85-98 using a salt spray with composition that simulated the acid rain of São Paulo, but one thousand times more concentrated, and "Prohchuva" combined with cyclic exposure to UV-A radiation and condensation. The coated specimens were exposed with and without incision to expose the substrate. The onset and progress of corrosion at and of the exposed metallic surface, besides coating degradation, were followed by visual observation, and photographs were taken. The coating systems were classified according to the extent of corrosion protection given to the substrate, using a method based on ASTM standards D-610[3], D-714[4], D-1654[5] and D-3359[6]. The rankings of the coatings obtained from accelerated tests and weathering were compared and contrasted with classification of the same systems obtained from literature[7], for specimens exposed to an industrial atmosphere. Coating degradation was strongly dependent on the test, and could be attributed to differences in test conditions. The best correlation between accelerated test and weathering was found for the test Prohesion alternated with cycles of exposure to UV-A radiation and condensation.

SUMÁRIO

| | Página |
|--|--------|
| <u>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</u> | 1 |
| <u>CAPÍTULO 1: Princípios de Corrosão e Corrosão Atmosférica</u> | 3 |
| 1.1 Introdução | 3 |
| 1.2 Corrosão Atmosférica..... | 4 |
| <u>CAPÍTULO 2: Revestimentos Protetores</u> | 7 |
| 2.1 Introdução..... | 7 |
| 2.2 Tintas | 8 |
| 2.2.1 Componentes das Tintas..... | 8 |
| 2.3 Principais Propriedades Exigidas das Tintas | 12 |
| 2.4 Sistemas de Revestimento | 13 |
| 2.5 Degradação Irreversível dos Filmes de Tintas..... | 15 |
| 2.5.1 Degradação de Revestimentos por Radiação Ultravioleta..... | 16 |
| 2.5.2 Mecanismo de Degradação de Revestimentos por Radiação Ultravioleta..... | 17 |
| <u>CAPÍTULO 3: Ensaio para Avaliação de Revestimentos Orgânicos</u> | 19 |
| 3.1 Introdução..... | 19 |
| 3.2 Ensaio de Intemperismo Natural..... | 20 |
| 3.3 Ensaio Acelerados em Câmaras Fechadas..... | 21 |
| 3.3.1 Ensaio de Névoa Salina – ASTM B-117 | 23 |
| 3.3.2 Desenvolvimento do Ensaio Cíclico Prohesion..... | 24 |
| 3.3.3 Comparação do Ensaio Prohesion com o Ensaio ASTM B-117 | 25 |
| 3.3.4 Incorporação de Radiação Ultravioleta nos Ensaio Cíclicos | 26 |
| 3.3.5 Ensaio Cíclico de Condensação e Radiação Ultravioleta - UVCON | 27 |
| 3.3.6 Ensaio Cíclico combinado: UVCON alternado com Prohesion | 29 |
| 3.3.7 Ensaio que simula Chuva Ácida | 30 |
| <u>CAPÍTULO 4: Materiais e Métodos</u> | 31 |
| 4.1 Introdução..... | 31 |
| 4.2 Especificação dos Sistemas de Revestimento Ensaaiados | 32 |
| 4.3 Pre-tratamento e Aplicação dos Revestimentos | 34 |
| 4.4 Avaliação dos Sistemas de Revestimento | 36 |
| 4.4.1 Medidas de Espessura | 36 |
| 4.4.2 Medidas de Brilho | 36 |
| 4.4.3 Avaliação de Aderência | 37 |
| 4.4.4 Avaliação da existência de Poros..... | 37 |

| | |
|--|----|
| 4.5 Ensaio Executados | 40 |
| 4.5.1 Ensaio de Exposição ao Intemperismo Natural | 40 |
| 4.5.2 Ensaio Prohesion – ASTM G-85-98 anexo A5..... | 40 |
| 4.5.3 Ensaio Prohesion alternado com UVCON – Prohesion/UVCON..... | 41 |
| 4.5.4 Ensaio de Névoa Salina – ASTM B-117 | 42 |
| 4.5.5 Ensaio de Chuva Ácida – Prohchuva..... | 42 |
| 4.5.6 Ensaio de Chuva Ácida Alternado com UVCON – Prohchuva/UVCON..... | 43 |
| <u>CAPÍTULO 5:</u> Resultados | 45 |
| 5.1 Registro Fotográfico | 45 |
| 5.2 Modos de Degradação - Observação Visual | 65 |
| 5.2.1 Ensaio de Exposição ao Intemperismo Natural | 65 |
| 5.2.2 Ensaio Prohesion - ASTM G-85-98 anexo A5 | 65 |
| 5.2.3 Ensaio Prohesion alternado com UVCON – Prohesion/UVCON..... | 66 |
| 5.2.4 Ensaio de Chuva Ácida – Prohchuva..... | 67 |
| 5.2.5 Ensaio de Chuva Ácida alternado com UVCON – Prohchuva/UVCON..... | 68 |
| 5.2.6 Ensaio de Névoa Salina – ASTM B-117 | 69 |
| 5.3 Avaliação dos Modos de Degradação | 71 |
| <u>CAPÍTULO 6:</u> Discussão..... | 76 |
| <u>CAPÍTULO 7:</u> Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros..... | 80 |
| 7.1 Conclusões..... | 80 |
| 7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros..... | 81 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 82 |

LISTA DE TABELAS

| | Página |
|---|--------|
| Tabela 3.1 - Efeitos da radiação UV segundo seus comprimentos de onda..... | 27 |
| Tabela 4.1 - Composição química do substrato usado | 35 |
| Tabela 4.2 - Aderência dos sistemas de revestimento | 37 |
| Tabela 4.3 - Distribuição dos corpos-de-prova nos ensaios e valores de espessura média dos revestimentos ensaiados | 38 |
| Tabela 4.4 - Valores de brilho (GU) e retenção de brilho dos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios | 39 |
| Tabela 4.5 - Composição média da solução utilizada nos ensaios Prohchuva e Prohchuva alternado com UVCON..... | 43 |
| Tabela 5.1 - Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Prohesion..... | 74 |
| Tabela 5.2 - Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Prohesion + UVCON..... | 74 |
| Tabela 5.3 - Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Névoa Salina | 74 |
| Tabela 5.4 - Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Prohchuva | 74 |
| Tabela 5.5 - Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Prohchuva + UVCON | 75 |
| Tabela 5.6 - Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio de Intemperismo Natural | 75 |
| Tabela 5.7 - Ordem de classificação de desempenho dos sistemas de revestimento após a conclusão dos ensaios..... | 75 |

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|--|--------|
| Figura 2.1 - Representação esquemática dos componentes das tintas | 8 |
| Figura 2.2 - Comparação esquemática dos tipos de pigmentos..... | 12 |
| Figura 2.3 - Espectro eletromagnético dos tipos de radiação | 16 |
| Figura 2.4 - Representação esquemática da degradação de revestimentos orgânicos por radiação UV | 18 |
| Figura 4.1 – Corpos-de-prova dos sistemas de revestimento expostos ao intemperismo climático..... | 44 |
| Figura 4.2 - Câmaras utilizadas nos ensaios: (a) UVCON e (b) Prohesion, Prochuva e Névoa Salina (ASTM B-117)..... | 44 |
| Figura 5.1 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion | 45 |
| Figura 5.2 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion | 46 |
| Figura 5.3 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion | 46 |
| Figura 5.4 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion | 46 |
| Figura 5.5 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion | 47 |
| Figura 5.6 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohesion e 1.000 horas de UVCON | 47 |
| Figura 5.7 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohesion e 1.000 horas de UVCON | 47 |
| Figura 5.8 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohesion e 1.000 horas de UVCON | 48 |
| Figura 5.9 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohesion e 1.000 horas de UVCON | 48 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.10 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohesion e 1.000 horas de UVCON | 48 |
| Figura 5.11 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva | 49 |
| Figura 5.12 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva | 49 |
| Figura 5.13 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva | 49 |
| Figura 5.14 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva | 50 |
| Figura 5.15 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva | 50 |
| Figura 5.16 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON | 50 |
| Figura 5.17 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON | 51 |
| Figura 5.18 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON | 51 |
| Figura 5.19 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON | 51 |
| Figura 5.20 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON | 52 |
| Figura 5.21 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117)..... | 52 |
| Figura 5.22 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117)..... | 52 |
| Figura 5.23 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117)..... | 53 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.24 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117)..... | 53 |
| Figura 5.25 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117)..... | 53 |
| Figura 5.26 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 2.000 horas de ensaio Prohesion..... | 54 |
| Figura 5.27 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 1.000 horas de ensaio Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON..... | 55 |
| Figura 5.28 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 2.000 horas de ensaio Prohchuva | 56 |
| Figura 5.29 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 1.000 horas de ensaio Prohchuva alternadas com 1.000 horas de UVCON..... | 57 |
| Figura 5.30 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 832 horas de ensaio (ASTM B-117)..... | 58 |
| Figura 5.31 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural..... | 59 |
| Figura 5.32 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prohchuva, (e) 1.000 horas de Prohchuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural..... | 60 |
| Figura 5.33 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prohchuva, (e) 1.000 horas de Prohchuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural..... | 61 |
| Figura 5.34 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prohchuva, (e) 1.000 horas de Prohchuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural..... | 62 |
| Figura 5.35 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prohchuva, (e) 1.000 horas de Prohchuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural..... | 63 |
| Figura 5.36 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prohchuva, (e) 1.000 horas de Prohchuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural..... | 64 |

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As indústrias de revestimentos, devido a fatores econômicos e ambientais, estão encarando o desafio de produzir revestimentos orgânicos com baixos teores de substâncias agressivas ao meio ambiente (baixo VOC). O aparecimento destes novos revestimentos tem aumentado a importância do ensaio acelerado de laboratório, que simula a ação de intemperismo climático, visto que este tipo de ensaio é a alternativa mais imediata para se ensaiar revestimentos. Outro aspecto que contribui para a valorização do ensaio acelerado é o fato dele produzir resultados em tempos relativamente curtos, o que concilia com o dinamismo tecnológico das indústrias de tintas. Tais indústrias exigem uma avaliação de desempenho rápida e confiável, pois isto pode significar a introdução de determinado revestimento, no mercado consumidor, antes da empresa concorrente. Como exemplo pode-se citar as tintas látex, que tiveram a sua comercialização retardada por vários anos, pois quando avaliadas com o ensaio ASTM B-117[1], mostraram um desempenho ruim. Todavia, posteriormente comprovou-se, através de ensaios de intemperismo, a sua eficiência[8].

A utilização de ensaios acelerados, com o intuito de avaliar e qualificar revestimentos, que têm como intenção proteger da corrosão estruturas metálicas expostas ao intemperismo, não é uma tarefa trivial, considerando a complexidade dos fatores da atmosfera e o modo randômico com que esses fatores se apresentam. O ensaio de névoa salina ASTM B-117 vem sendo utilizado nessa avaliação desde o seu desenvolvimento. Porém, este ensaio tem sofrido severas críticas de vários autores[8,9,10], devido à ausência de correlação com resultados obtidos por exposição real, principalmente em atmosferas industriais.

A definição de desempenho para um determinado sistema de revestimento está associada com a função do revestimento. Pode-se citar, como exemplo, a variação de brilho de um sistema de revestimento, que pode ser uma avaliação de pouca valia para um tanque de estocagem, porém de grande importância quando se analisa o sistema de pintura automobilística. Outro aspecto, tão importante e também de

grande dificuldade, que complementa a etapa de qualificação de revestimentos, é a análise dos resultados obtidos com ensaios acelerados, de forma a torná-los confiáveis e úteis para avaliar o desempenho dos sistemas de revestimentos.

Este trabalho tem como objetivos:

(a) comparar e classificar o desempenho de cinco sistemas de revestimento orgânico, submetidos a ensaios acelerados e ensaio de intemperismo, quanto às suas capacidades de resistir à degradação e de proteger o substrato contra a corrosão;

(b) utilizando a classificação dos sistemas revestidos, especificar, entre os ensaios acelerados, os que apresentam melhor correlação com o ensaio de intemperismo.

1 PRINCÍPIOS DE CORROSÃO E CORROSÃO ATMOSFÉRICA

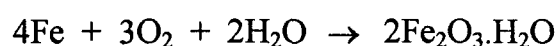
1.1 INTRODUÇÃO

A corrosão de metais pode ser definida, de modo geral, como a degradação metálica que ocorre devido às reações químicas ou eletroquímicas do metal com o meio agressivo no qual o metal está inserido[11]. Todavia, existem processos corrosivos que são benéficos e de grande importância industrial, como a oxidação de aços inoxidáveis, com formação de película protetora de óxido de cromo, Cr_2O_3 ; a anodização do alumínio; a fosfatização de superfícies metálicas para melhor aderência de tintas, etc.[12]. As propriedades físicas e químicas dos produtos da reação de corrosão são importantes, pois estes produtos podem influenciar a taxa de corrosão. Se os produtos de corrosão formados são insolúveis e aderentes, a taxa de corrosão poderá ser reduzida e eventualmente o processo de corrosão poderá ser até interrompido. Todavia, a grande maioria dos produtos de corrosão são solúveis e se formam distantes da interface metal/meio, não produzindo proteção anticorrosiva.

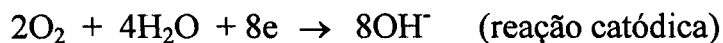
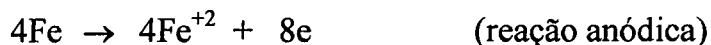
A teoria eletroquímica descreve o processo de corrosão metálica como a combinação de uma reação de oxidação (anódica), tal como a dissolução metálica, com uma reação de redução (catódica), tais como a redução do oxigênio ou evolução do hidrogênio. A existência do processo de corrosão está associada com a ocorrência simultânea dessas duas reações. Na reação anódica ocorre a produção de elétrons, que são consumidos pela reação catódica.

A corrosão de materiais ferrosos é, em sua essência, a conversão de ferro para a forma hidratada de óxido de ferro, isto é, ferrugem. A força propulsora da reação é a tendência do ferro a se combinar com o oxigênio dissolvido em água. Na ausência de água e oxigênio, pode se afirmar que o ferro não corrói.

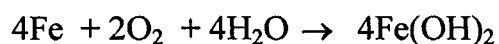
Na presença destes dois componentes, a reação global é dada por[11]:



A reação global pode ser dividida em duas semi-reações, uma produzindo elétrons e a outra, consumindo-os, segundo:



ou



Na presença de oxigênio, o hidróxido ferroso será transformado em ferrugem, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A corrosão é acompanhada por um fluxo de elétrons no metal, da região anódica para a região catódica, e pelo movimento de íons na solução. Esta conclusão foi obtida por Evans[13] e colaboradores, que mostraram que no caso de vários metais, a separação das regiões anódicas e catódicas, na superfície de um metal, era tão completa que o fluxo de corrente era equivalente à taxa de corrosão.

O controle da corrosão pode ser realizado por vários métodos. Dentre estes métodos, tem-se: (a) alteração do metal, através da adição de elementos de liga ou tratamento térmico; (b) alteração do potencial de corrosão, através de proteção anódica ou catódica; (c) alteração do meio no qual o metal está exposto, através do uso de inibidores e (d) alteração da interface metal/atmosfera, através da aplicação de revestimentos protetores[12].

1.2 CORROSÃO ATMOSFÉRICA

A corrosão atmosférica tem recebido nos últimos tempos, por parte de alguns autores interessados no conhecimento e divulgação desse tipo de corrosão[14,15] uma atenção que tem gerado vários estudos sistemáticos. Como exemplo destes estudos pode-se citar a inclusão do Brasil no projeto MICAT – “Mapa Iberoamericano de Corrosividade Atmosférica”. O projeto MICAT está baseado na exposição de quatro materiais padrões (aço-carbono, cobre, zinco e alumínio) em estações de ensaio e no acompanhamento de seu processo de corrosão[16].

A corrosão atmosférica é um dos processos de corrosão mais comuns, pois a grande maioria das estruturas expostas a atmosfera é metálica. Ela ocorre quando se forma uma fina película de eletrólito sobre a superfície do metal, o que possibilita o ataque do tipo eletroquímico. A película é formada devido à presença de umidade na atmosfera. Mesmo para umidade relativa baixa, como 60%, pode ocorrer a formação dessa película[17]. A velocidade de corrosão dependerá fortemente da umidade relativa do ar e dos constituintes da atmosfera[18].

A umidade relativa do ar é um dos fatores mais importantes que altera a velocidade da corrosão atmosférica. Existe um valor de umidade relativa, denominado de umidade crítica[18,19], acima do qual o metal começa a corroer de forma apreciável. A umidade crítica depende da presença de contaminantes e do tipo de acabamento superficial, pois uma superfície rugosa condensa umidade a uma pressão de vapor mais baixa que a lisa. A umidade crítica e a velocidade de corrosão podem variar também com a presença na superfície do metal de produtos de corrosão, ou outros contaminantes sólidos higroscópicos que atuam condensando umidade.

Do ponto de vista prático, a corrosão atmosférica pode ser considerada um processo descontínuo. Isto se deve ao fato de a superfície de um metal exposto à atmosfera ficar sujeito a períodos de umidificação e secagem. A corrosão ocorre quando na superfície do metal existe uma película de umidade condensada, e praticamente cessa, nos períodos em que ocorre secagem efetiva da superfície. A camada de umidade, presente na superfície do metal, pode ser proveniente de chuva, orvalho, neblina, neve ou devida à adsorção de vapor de água da atmosfera pela superfície metálica[20].

Um dos métodos utilizados para a proteção de superfícies metálicas, contra a corrosão atmosférica, é a aplicação de revestimentos orgânicos, tais como tintas, plásticos, graxas, etc. A tinta é um revestimento orgânico que possui também a função estética, fornecendo ao substrato um efeito decorativo. Ela é constituída de vários componentes: veículos, pigmentos, aditivos especiais de vários tipos, e na maioria dos casos, um solvente orgânico ou água que se evapora logo após a aplicação[21].

O revestimento orgânico protege o substrato metálico contra a corrosão, atuando como barreira para a água, oxigênio e íons[22]. Essa função do revestimento é otimizada pelo aumento da espessura do revestimento, pela presença de pigmentos, que aumentam a trajetória de difusão da água e do oxigênio, e pela capacidade de resistir à degradação. Os revestimentos orgânicos também podem alojar inibidores de corrosão.

Ambientes tropicais estão entre as atmosferas mais destrutivas para metais e seus revestimentos[23]. Entre as condições encontradas em climas tropicais, as que mais afetam o desempenho e também a aplicação de revestimentos são:

- altas temperaturas – temperaturas elevadas e variações cíclicas de temperatura produzem expansão e contração do substrato, provocando tensões no revestimento. Isto acelera a degradação do revestimento e a corrosão do substrato metálico. Segundo Drisko[23] a taxa de corrosão tem seu valor duplicado, para um aumento de 10°C na temperatura.
- radiação solar - a intensa radiação solar das localizações tropicais também afeta os revestimentos sujeitos ao intemperismo, o que torna obrigatória a presença de componentes resistentes a radiação ultravioleta em sua formulação. Dentre os efeitos específicos da severidade da radiação solar tem-se: descoloração e perda de brilho.

Outro aspecto relevante, quando se estuda a corrosão atmosférica, que interfere de forma significativa na degradação de revestimentos orgânicos, é a ocorrência de chuva ácida, principalmente em regiões industriais. Nas últimas décadas tem se observado um aumento de acidez na água de chuva em várias partes do planeta[24].

Gases nitrogenados e sulfonados, produzidos por uma série de atividades da sociedade moderna, como por exemplo a queima de combustíveis fósseis, reagem com o vapor de água da atmosfera produzindo ácidos (nítrico ou sulfúrico). Estes por sua vez precipitam pela ação da chuva produzindo a chamada chuva ácida. Considera-se ácida a chuva que apresentar um pH inferior a 5,6[20].

2 REVESTIMENTOS PROTETORES

2.1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos recebem a aplicação de revestimento por várias razões, porém a proteção contra a corrosão é um dos principais motivos de sua utilização. O uso de revestimentos é um método para o controle da corrosão, de baixo custo e de fácil aplicação. Os vários tipos de revestimentos protetores podem ser classificados em dois grandes grupos: (a) revestimentos metálicos e (b) revestimentos não-metálicos. Revestimentos metálicos não serão considerados neste trabalho.

Tintas e produtos correlatos são revestimentos orgânicos classificados como revestimentos não-metálicos. Elas podem proteger estruturas metálicas da corrosão, basicamente de três modos: (a) atuando como barreira, dificultando e retardando o contato do meio agressivo com o substrato metálico; (b) por inibição, interferindo com o processo eletroquímico da corrosão; e (c) por meio de ação sacrificial, utilizando tintas com pigmentos de zinco, os quais são consumidos ao invés do substrato metálico[25,26].

As tintas também cumprem sua mais conhecida função, que é a de atuar de forma decorativa, produzindo uma aparência mais agradável aos materiais metálicos. Os termos revestimento e tinta, algumas vezes, são classificados como produtos industriais utilizados para proteção e outras, como materiais utilizados para decoração. Outros ainda utilizam estes dois termos com o mesmo significado[25].

Filmes de tinta criam uma camada isolante entre a superfície metálica e o ambiente agressivo. Se o revestimento é suficientemente impermeável, e é um filme contínuo, sem muita porosidade, ele irá produzir uma proteção efetiva[17]. Entretanto, muitos revestimentos contêm discontinuidades, que permitem o acesso da atmosfera agressiva ao substrato. A eficiência de um revestimento está associada com a sua capacidade de retardar o contato do eletrólito, atmosfera agressiva, com o substrato.

2.2 TINTAS

A aplicação de tinta é um dos métodos mais difundidos de prevenção contra a corrosão, não por ser a melhor solução, mas por ser de fácil aplicação, e na maioria das vezes, o mais econômico.

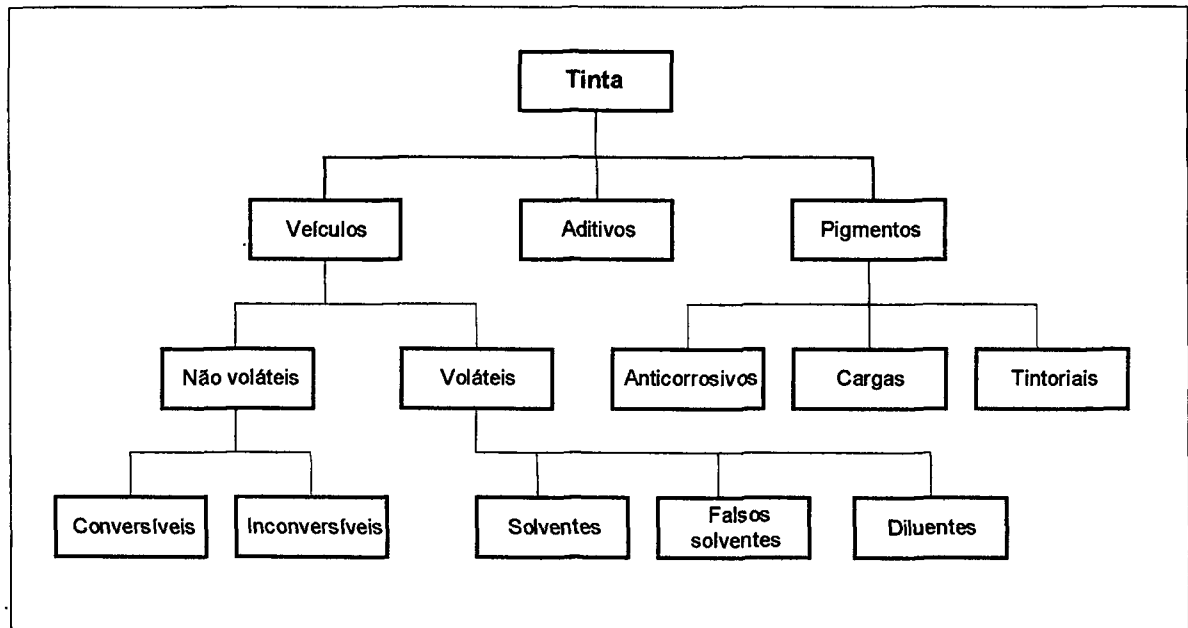


Figura 2.1 Representação esquemática dos componentes das tintas[12].

2.2.1 Componentes das Tintas

As tintas são formadas basicamente por: (a) veículos, (b) aditivos e (c) pigmentos, conforme esquematizado na Figura 2.1[12].

(a) Veículo – o veículo é essencialmente a parte líquida da tinta, onde a pigmentação está dispersa. Caso não se adicione pigmento, essa parte constitui o que se chama de verniz. A principal função do veículo é a formação da película. Os veículos podem ser (a) não-voláteis (VNV) e (b) voláteis (VV):

- **veículos não-voláteis (VNV)** – são resinas, polímeros, óleos secativos que irão constituir a parte sólida da tinta, servindo para impermeabilizar a superfície, aglutinar os pigmentos e conferir plasticidade à película. A resina é a porção formadora da película do revestimento. Ela mantém as partículas dos pigmentos juntas e liga o

revestimento na superfície. A resina tem uma grande contribuição para a durabilidade, resistência e resistência química do filme final. Os revestimentos normalmente são conhecidos e convencionalmente selecionados, pelo tipo de resina utilizada na sua formulação, por exemplo: tintas alquídicas ou vinílicas são assim denominadas devido às resinas utilizadas para sua fabricação[27]. A porção líquida das tintas é normalmente constituída de resina e solvente.

Os VNV podem ser conversíveis, isto é, transformações físico-químicas são observadas na estrutura da resina durante a formação da película; ou inconversíveis, quando a película se forma simplesmente pela evaporação do solvente, não ocorrendo nenhuma modificação estrutural;

- **veículos voláteis (VV)** – são os veículos utilizados para solubilizar ou abaixar a viscosidade do VNV, para retardar ou acelerar a polimerização, e para facilitar a aplicação. Os veículos voláteis podem ser classificados em: (a) solventes, (b) falsos solventes e (c) diluentes:

- **solvente** – é a parte do VV que possui a capacidade de solubilizar o VNV. A função primária do solvente é facilitar aplicação. Ele dissolve ou dispersa os ingredientes no filme, mantendo os ingredientes sólidos (pigmentos) em suspensão. Em adição, o solvente promove a fluidez, uma vez que ele está na superfície e contribui para as características de nivelamento, secagem, durabilidade e aderência do filme final. O solvente evapora e não é parte do filme final do revestimento, após a secagem[25];

- **falso solvente** – são substâncias que possuem baixo poder de solvência do VNV. Entretanto essas substâncias são utilizadas para diminuir o custo da formulação e produzir tempos adequados de cura;

- **diluentes** – são compostos elaborados com diferentes solventes, para ajustar a viscosidade de aplicação da tinta. Podem conter o falso solvente, mas têm que conter o solvente verdadeiro.

(b) Aditivos – são substâncias que, incorporadas às tintas, melhoram ou conferem propriedades à película. Como exemplo de aditivos pode-se citar:

- aditivos anti-sedimentantes – impedem que partículas de pigmentos, que são mais pesadas que o veículo, se depositem no fundo do recipiente;
- aditivos secantes – auxiliam a cura de tintas que formam películas por oxidação;
- aditivos plastificantes – melhoram as características de plasticidade das películas;
- aditivos anti-pele – são aditivos que evitam a formação de película ou pele, quando a tinta se encontra dentro da lata. A pequena quantidade de oxigênio contida no espaço entre a superfície da tinta e a tampa da lata é responsável por essa polimerização;
- aditivos tóxicos – substâncias que são adicionadas às tintas com o objetivo de evitar o desenvolvimento de fungos.

(c) Pigmentos - o terceiro ingrediente das tintas é o pigmento. Ele é um pó finamente dividido e relativamente insolúvel, que fornece opacidade e cor. O pigmento melhora a resistência às intempéries e à corrosão, aumenta a aderência, diminui a permeabilidade à umidade e controla o brilho. O pigmento e a resina formam o filme na superfície. Nas tintas de acabamento, a função primária do pigmento é produzir efeito decorativo e cor. Entretanto, nas tintas de fundo, ele contribui para as propriedades protetoras do revestimento.

Pigmentos anticorrosivos - as tintas de fundo utilizam pigmentos anticorrosivos, que são assim chamados por possuírem propriedades de inibir ou atenuar a corrosão. Como nenhuma resina é totalmente impermeável, se a tinta possui apenas pigmentos comuns, sem a capacidade de inibir a corrosão, o meio agressivo que permeou, (geralmente constituído de SO_2 , NO_2 , O_2 e vapor de água), reage com o substrato gerando produtos de corrosão volumosos que danificam a película de tinta. Os pigmentos inibidores podem atuar, modificando o meio, por exemplo, passivando a superfície metálica[28]. Os pigmentos anticorrosivos mais utilizados para superfície de aço carbono são:

- **zarcão - (Pb_3O_4)** - é um dos pigmentos mais antigos e mais utilizados para proteção de aço carbono. O zarcão é composto de óxido de chumbo de cor laranja, que por ser alcalino neutraliza meios agressivos ácidos. O zarcão converte íons solúveis (ferrosos) em íons insolúveis (fêrricos). Quando o óxido ferroso se transforma em óxido fêrrico,

ele forma uma camada protetora quase impermeável sobre o aço, isolando-o do meio corrosivo. O zarcão tem um mecanismo adicional de proteção anticorrosiva, que atua com resinas à base de óleos vegetais secativos, ou alquídicas modificadas com óleos. Este mecanismo é caracterizado pela formação de sabão de chumbo que isola o substrato do meio agressivo. Por conter um metal pesado, chumbo, o zarcão é tóxico;

- **zinco metálico (Zn^0)** - o pigmento de zinco é constituído de zinco metálico de alta pureza. As resinas que funcionam bem com os pigmentos de zinco são as epoxídicas e as de etil silicato. As tintas de zinco são chamadas de "galvanização a frio" ou de tintas ricas em zinco. Essas tintas protegem o substrato catódicamente, pois o zinco sendo menos nobre que o aço, será consumido, enquanto o substrato permanecerá intacto;
- **fosfato de zinco ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$)** - é um pigmento branco, não tóxico, que ao ser permeado pelo vapor de água dissolve-se parcialmente formando na superfície do aço uma camada de fosfato que isola o metal do meio corrosivo;
- **cromato de zinco ($4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$)** - é um pigmento amarelo que, por ser parcialmente solúvel em água, dissolve formando uma camada de íons cromato que passivam o substrato, isolando o aço do meio corrosivo[27]. Ensaaios com vários tipos de pigmentos de cromato mostraram que os pigmentos de cromato de zinco apresentam boas propriedades. Observou-se que um grama deste pigmento em 100 ml de água produz a proteção do aço em uma solução contendo 100 ppm de íons sulfato e 10 ppm de íons cloreto[27];
- **óxido de ferro (Fe_2O_3)** - o óxido de ferro é um pigmento vermelho. Este pigmento não possui nenhum mecanismo de proteção anticorrosiva. Ele atua simplesmente como uma barreira dificultando a passagem do meio agressivo. Suas partículas são sólidas e maciças. O mecanismo de atuação do pigmento de óxido de ferro pode ser realizado por qualquer pigmento cujas partículas sejam insolúveis. Este pigmento não é tóxico e apresenta boa poder de tingimento e boa cobertura.

Pigmentos lamelares - os pigmentos que têm suas partículas com formato lamelar, ou seja, em formato de minúsculas folhas ou plaquetas, contribuem para diminuir a corrosão, pois formam uma barreira mais eficiente contra a penetração do meio

agressivo. Estes pigmentos se posicionam paralelamente à superfície formando uma barreira como se fossem chicanas que retardam a permeação, pois aumentam o percurso para que o meio agressivo atinja o substrato[29]. A Figura 2.2 mostra esquematicamente a trajetória percorrida pelo vapor de água em três tipos de revestimentos. Pode-se observar que o maior percurso é justamente no revestimento que possui pigmentos lamelares, retardando o acesso ao substrato. O alumínio é um exemplo de pigmento lamelar.

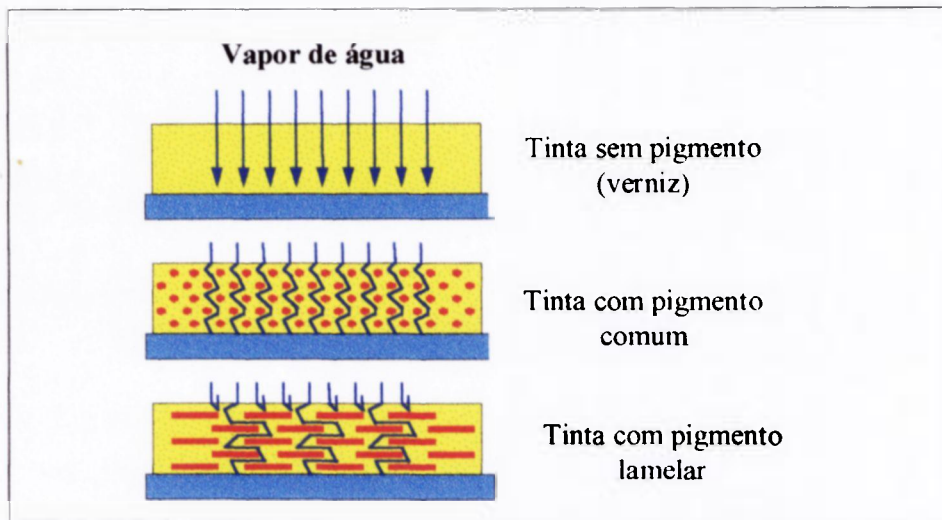


Figura 2.2 - Comparação esquemática dos tipos de pigmentos[29]

Pigmentos tintoriais – são pigmentos que conferem cor à película.

Cargas – são substâncias que têm funções de diminuir o custo do produto, conferir propriedades mecânicas e físicas à película, aumentar o rendimento da tinta, e aumentar a espessura da película seca.

2.3 PRINCIPAIS PROPRIEDADES EXIGIDAS DAS TINTAS

Para que um sistema de revestimento desempenhe a sua função com relativo sucesso, algumas exigências são necessárias no que diz respeito às propriedades das tintas que compõem este sistema. Entre estas propriedades destacam-se:

- **aderência** - a aderência é de fundamental importância, pois quanto maior ela for, maior será a proteção anticorrosiva. O preparo da superfície metálica é vital para uma boa aderência do revestimento, e a aderência está intimamente relacionada com a

durabilidade do revestimento;

- **impermeabilidade** - as resinas, das quais as tintas são formuladas, devem ser as mais impermeáveis possíveis, para que a penetração dos agentes corrosivos do meio ambiente, até o substrato metálico, seja retardada ao máximo. Na escolha da resina deve-se, levar em conta a agressividade do meio em que a tinta será exposta e considerar que nenhuma resina é totalmente impermeável. Como regra geral, as resinas alquídicas são as mais permeáveis, e as poliuretânicas e epoxídicas são as mais impermeáveis;
- **flexibilidade** - a flexibilidade das tintas depende da resina utilizada na sua formulação. Mesmo em superfícies que nunca serão dobradas ou torcidas, a tinta deve acompanhar os movimentos causados pela diferença de temperatura a que serão submetidas. Se a tinta não acompanhar a dilatação e contração diária do substrato, podem ocorrer fissuras permitindo deste modo que o meio agressivo alcance o substrato.

2.4 SISTEMAS DE REVESTIMENTO

Sistemas de revestimento, que são aplicados em substratos metálicos com o intuito de protegê-los da corrosão, são constituídos por três tipos de tintas: (a) tinta de fundo, (b) tinta intermediária e (c) tinta de acabamento.

A tinta de fundo (“primer”) é a base para o sistema e é aplicada diretamente no substrato metálico. Ela deve aderir bem ao substrato e o revestimento subsequente (tinta intermediária) deve aderir a ela. Em adição a estas propriedades, a tinta de fundo contém pigmentos inibidores de corrosão.

A tinta intermediária aumenta a espessura da película protetora. Filmes mais espessos resultam em aumento nas propriedades de barreira para permeação de água e oxigênio.

A tinta de acabamento completa o sistema. Ela fornece a aparência final ao revestimento, devendo ser resistente, para impedir a descoloração, perda de brilho e outros efeitos causados pelo intemperismo, além de produzir o efeito decorativo[17].

A aplicação de sistemas de revestimento, com intuito de proteger substratos metálicos da ação de intempéries, geralmente incluem os seguintes estágios: (a) pré - tratamento da superfície, (b) aplicação de tinta de fundo, (c) aplicação de tinta intermediária, (d) aplicação de tinta de acabamento[30].

O pré-tratamento da superfície remove contaminantes e promove uma melhor aderência entre o filme de tinta e o substrato. A tinta de fundo (“primer”) pode proteger da corrosão pela incorporação de pigmentos inibidores; e a tinta de acabamento produz a aparência estética e fornece resistência a ataques químicos.

A função do filme de pintura é atuar como barreira entre o ambiente e o substrato metálico, e tem sido descrita como a combinação de barreira física, inibidor químico e resistor elétrico. Eletroquimicamente, a proteção por filme de pintura tem sido descrita como dispendo de um grau de polarização por resistência, devido à resistência elétrica do filme; polarização catódica, devido à restrição para a permeação do oxigênio através do filme e polarização por concentração da reação anódica, devido à restrição na migração dos íons metálicos através do filme[30].

A tendência de um material metálico com revestimento corroer é função de três fatores principais[22,30]: (a) a natureza do substrato metálico, (b) as características da interface substrato/revestimento e (c) a natureza do revestimento. Em muitos casos, durante a aplicação de revestimento orgânico, pouca ou nenhuma atenção é dada ao substrato, sendo que se espera que o revestimento compense essa inexistência de preparação ou preparação inadequada do substrato.

Leidheiser[22] afirmou que existem dois mecanismos principais, pelos quais um revestimento orgânico protege o substrato metálico: (a) atuando como barreira para os reagentes, água, oxigênio e íons, e (b) alojando inibidores de corrosão. As propriedades de barreira são otimizadas pelo aumento da espessura do revestimento e pela presença de pigmentos, conforme discutido anteriormente, os quais aumentam a trajetória de difusão para a água e oxigênio.

A degradação de materiais metálicos com revestimento orgânico é caracterizada por vários processos, atuando simultaneamente, tais como[30]:

- permeação de água, vapor d’água, oxigênio e íons através do filme de pintura;

- degradação ultravioleta com perda de cor, brilho e escamação do revestimento;
- alteração na aderência com a degradação no filme de pintura;
- o papel dos pigmentos, pré-tratamento do substrato e a presença de inibidores.

Um bom sistema de revestimento deve responder dinamicamente às contínuas mudanças nas condições em que é utilizado. Intemperismo provoca mudanças químicas no filme de tinta, que na maioria das vezes são alterações irreversíveis, pois podem provocar alterações no peso molecular, e com isso modificar as propriedades do filme de tinta.

2.5 DEGRADAÇÃO IRREVERSÍVEL DE FILMES DE TINTAS[31]

O oxigênio é o principal agente responsável pela degradação química de filmes de tintas. Particularmente, na presença de radiação ultravioleta, o oxigênio provoca degradação em quase todos os revestimentos.

- **Fotodegradação** - pode ser definida como a degeneração de filmes de revestimentos induzida por luz, como resultado da exposição à luz visível ou luz ultravioleta (usualmente abaixo de 400 nm). A degradação foto-oxidativa é resultado da ação de intemperismo (fotodegradação na presença de oxigênio).
- **Degradação Térmica** - é a alteração química irreversível induzida por exposição do filme de tinta a altas temperaturas, geralmente na presença de oxigênio (degradação termo-oxidativa).
- **Degradação Química** – é entendida como a degeneração do filme de tinta causada por contato direto com substâncias químicas ou seus vapores (tipicamente ataque por ácido, álcalis, agentes oxidantes e redutores, etc.).
- **Degradação Radioativa** - é definida como a alteração estrutural do filme de tinta por exposição à radiação de alta energia eletromagnética (raios-X, raios gama, etc.) ou partículas (nêutrons, partícula alfa, elétrons rápidos, ou produtos de fissão nuclear).
- **Degradação Biológica** - a degradação biológica é um processo irreversível produzido por ataque de enzima de microorganismos, para os quais muitos filmes de tinta servem como alimento.

- **Degradação Mecânica** - alterações químicas e físicas geradas pela aplicação de esforço mecânico.

2.5.1 Degradação de Revestimentos por Radiação Ultravioleta

A maior fonte de energia radiante na superfície terrestre é proveniente do sol. Ela fornece aquecimento, luz radiante (luz visível e luz ultravioleta) e outras formas de energia, tais como: raios-X, raios gama e raios cósmicos. As diversas formas de radiação eletromagnética podem ser classificadas em função dos seus comprimentos de onda (λ), e sua frequência (ν), como mostrado na Figura 2.3. O termo frequência é a medida do número de ondas por segundo, e é descrito pela equação 1 abaixo[32].

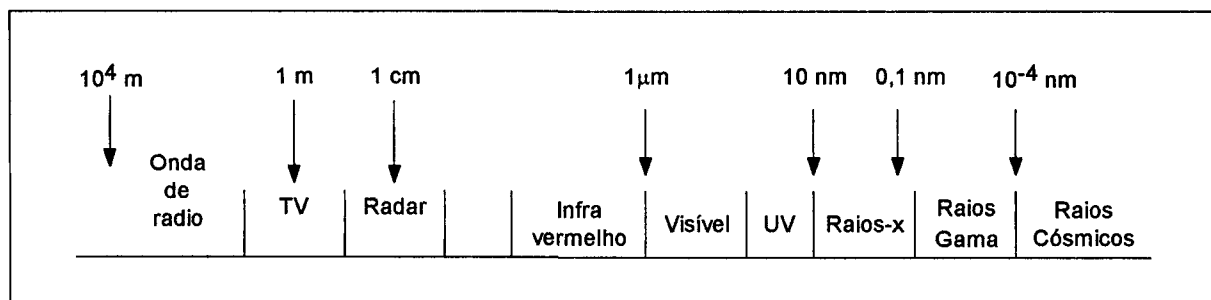


Figura 2.3 - Espectro eletromagnético dos tipos de radiação[32]

Muitos polímeros orgânicos são excitados e absorvem energia radiante em uma variedade específica de comprimento de onda na seção infravermelho do espectro eletromagnético. Quanto menor o comprimento de onda, maior será a energia, a qual poderá produzir profundas alterações em materiais. Raios-X, raios gama e raios cósmicos são as mais poderosas formas de radiação, podendo provocar danos mortais ao tecido animal.

$$\nu = \frac{\lambda}{c} \quad (1)$$

onde: ν = frequência da onda (ciclos/s)
 λ = comprimento de onda (nm)
 c = velocidade da luz (3×10^8 m/s)

A radiação da luz ultravioleta tem energia suficiente para destruir e quebrar ligações covalentes de moléculas orgânicas. Juntamente com oxigênio e água, a radiação ultravioleta é um dos três agentes que induzem a degradação lenta (envelhecimento) dos principais polímeros orgânicos. O efeito da luz ultravioleta aumenta diretamente com a intensidade da radiação e inversamente com o comprimento de onda da radiação. A atmosfera terrestre atua como um imenso filtro e absorve grande parte das poderosas radiações de curto comprimento de onda, incluindo luz ultravioleta de baixo comprimento de onda, antes que essas radiações atinjam a superfície terrestre. Radiações de comprimentos de onda abaixo de 300 nm são quase completamente absorvidas pela atmosfera terrestre, e somente uma pequena quantidade de radiação entre 300 nm e 380 nm alcança a superfície terrestre. Todavia, os efeitos nocivos dessa pequena parcela de radiação, na estrutura molecular dos filmes de tintas, são bastante destruidores[32].

2.5.2 Mecanismo de Degradação de Revestimentos por Radiação Ultravioleta

Para entender o problema da degradação de revestimentos orgânicos pela radiação UV, é necessário entender o mecanismo da fotodegradação[32]. Este mecanismo está esquematizado passo a passo na Figura 2.4. A primeira fase é conhecida como fotólise, onde o polímero absorve radiação ultravioleta, e com isto torna-se excitado, sendo promovido a um estado de energia maior. Este excesso de energia deve ser eliminado. Um meio de eliminá-lo é através da ruptura das ligações primárias da estrutura do polímero, formando radicais livres altamente reativos. A dificuldade para romper-se tais ligações covalentes, depende da força destas ligações, por exemplo, ligações -C - C - têm maior força de ligação que -C = C-, portanto a energia para rompê-las é maior.

Após a fotólise, a segunda fase na degradação fotoquímica de polímeros é a auto-oxidação que pode então ocorrer através da reação dos radicais livres com o oxigênio formando radicais peróxidos. O radical peróxido pode então reagir com a cadeia polimérica removendo átomos de hidrogênio para formar hidroperóxido e outro radical livre. O hidroperóxido é extremamente vulnerável à fotólise, ele irá rapidamente fragmentar-se, produzindo mais radicais livres. Os radicais livres irão atacar outros

locais da cadeia polimérica. Fotólise de outros átomos no revestimento, também é possível, produzindo radicais livres excitados. O aumento na produção de radicais livres, altamente excitados, no filme do revestimento, pode resultar na ocorrência de reações intrapoliméricas. Entre tais reações podem-se incluir ruptura da cadeia (decomposição), despolimerização e a volatilização de fragmentos poliméricos.

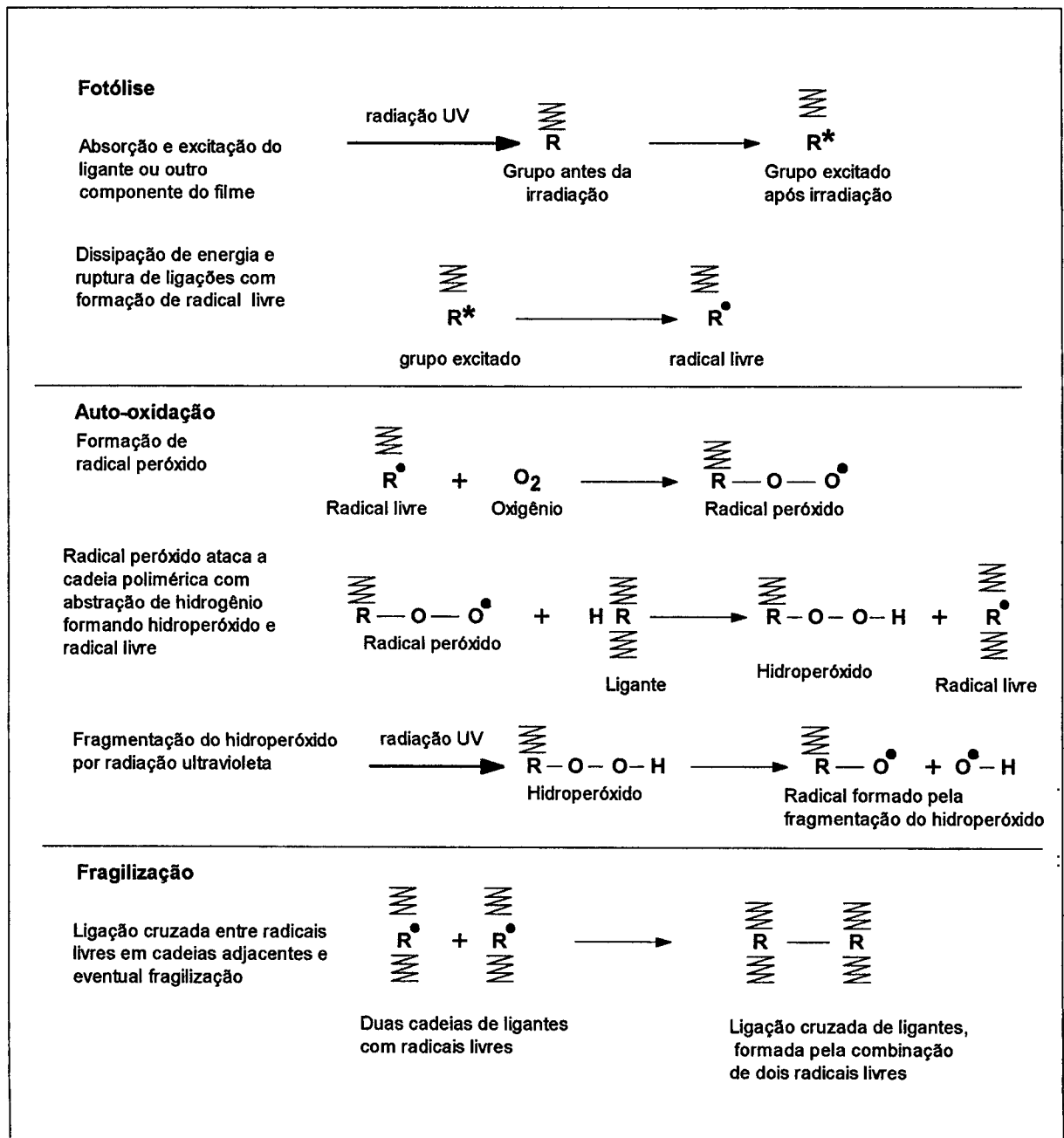


Figura 2.4 – Representação esquemática da degradação de revestimentos orgânicos por radiação UV[32].

3 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

3.1 INTRODUÇÃO

Avaliar antecipadamente o desempenho e o comportamento de materiais metálicos, com ou sem revestimentos, projetados para uso em exposição atmosférica, é uma tarefa complicada, devido principalmente à complexidade e aos diferentes modos de atuação dos fatores atmosféricos. Esta tarefa é realizada utilizando uma infinidade de ensaios acelerados de laboratório, muitos deles realizados em câmaras fechadas, expondo o corpo-de-prova à névoa salina de diferentes composições e concentrações. Essas câmaras permitem comparar o desempenho de diferentes materiais. Assim, se determinado material apresenta desempenho superior a outro, durante o ensaio, pode-se afirmar, com grande possibilidade de acerto, que este material terá uma durabilidade real também superior. Porém, o quanto maior será esta durabilidade, os ensaios não poderão prever.

Apesar da grande quantidade de fabricantes e diversidade de revestimentos orgânicos disponíveis no mercado, ainda não existem ensaios de laboratório capazes de prever com total confiabilidade, a duração da capacidade protetora de um revestimento orgânico em determinado ambiente agressivo[8]. Conforme declarado por Brand apud Appleman e Campbell[33] “É extremamente difícil, senão impossível desenvolver um ensaio acelerado de laboratório no qual o balanço de todos os fatores agressivos existentes na natureza estão presentes”.

Provavelmente a maneira mais confiável para realizar a tarefa de avaliar revestimentos orgânicos é através do conhecimento de seu comportamento sob condições iguais ou similares em serviço. Para a indústria de revestimentos, todavia, essa opção não é muito interessante, podendo ser até impraticável, principalmente devido à duração prolongada destes ensaios, aliado ao dinamismo com que o setor de revestimento se desenvolve[34].

3.2 ENSAIO DE INTEMPERISMO NATURAL

O ensaio de intemperismo natural, segundo alguns autores [35], é a maneira mais confiável de avaliar revestimentos de substratos metálicos, pois o revestimento é exposto simultaneamente a todos os fatores agressivos, por exemplo: luz solar, chuva, umidade, poluentes atmosféricos e flutuações de temperatura e umidade. Entretanto, existem algumas desvantagens quanto à utilização deste tipo de ensaio, tais como: existência de um grande número de fatores agressivos, o que torna difícil isolar e identificar um efeito específico, o qual provocou a falha do revestimento; ausência de controle, o que impede muitas vezes que exista reprodutibilidade do ensaio; e talvez o mais significativo e importante aspecto, que é a lenta degradação produzida por este tipo de ensaio.

Normalmente nos ensaios de intemperismo natural, os corpos-de-prova são posicionados em molduras que os mantêm fixos, com uma inclinação em relação à horizontal, e estas molduras são expostas ao intemperismo climático. Este tipo de ensaio é também utilizado para avaliar a corrosividade específica de uma determinada região geográfica, sendo que essa informação pode ser útil na seleção de revestimentos que são utilizados nessa região.

Diversas técnicas são disponíveis para conduzir ensaios atmosféricos, e cada uma tem vantagens e limitações, dependendo da finalidade do material a ser ensaiado. A escolha adequada do método de ensaio é fator determinante nas conclusões, interferindo diretamente na avaliação do revestimento testado.

Os principais fatores atmosféricos que têm efeito importante no desempenho dos corpos-de-prova são: energia solar, temperatura, umidade e vento. Estes fatores variam com as alterações climáticas, posição geográfica, presença de poluentes, contaminantes, etc. A quantidade de radiação solar, que o corpo-de-prova irá receber, está diretamente relacionada com o ângulo de exposição.

Qualquer objeto exposto à atmosfera recebe mais energia solar quando os raios solares o atingem diretamente. Incidência normal é o termo utilizado para descrever a condição em que a radiação incide em um ângulo de 90° com a superfície do corpo-de-

prova. Como regra geral, o ângulo de exposição deve ser representativo da situação encontrada pelo material em condições reais de serviço.

Os ângulos mais utilizados para exposição de revestimento para aplicações industriais são[36,37,38]:

(a) ângulo de 45° - esta inclinação é considerada o ângulo típico de exposição para muitos revestimentos industriais. É utilizada para ensaiar materiais que não assumem um ângulo bem definido, quando utilizados em condições reais de serviço;

(b) ângulo de 5° - este ângulo é utilizado para ensaiar revestimentos de produtos automotivos, e outros materiais que normalmente são utilizados perto ou na horizontal, quando em condições de serviço. Comparado com o ângulo de 45°, os corpos-de-prova recebem anualmente mais radiação solar, altas temperaturas, orvalho e retêm umidade por mais tempo;

(c) ângulo de 0° – horizontal - este ângulo raramente é utilizado para corpos-de-prova planos, porém ele é útil para ensaiar corpos-de-prova tridimensionais. Ele é também utilizado para ensaiar materiais que serão utilizados em coletores de água e construção civil.

3.3 ENSAIOS ACELERADOS EM CÂMARAS FECHADAS

Como o próprio nome sugere, são ensaios conduzidos em câmaras fechadas onde é possível controlar as condições de exposição. Estes ensaios têm como objetivo permitir o controle dos fatores que contribuem para a corrosão, porém sem provocar alterações nos mecanismos de corrosão. Normalmente, este tipo de ensaio é utilizado para ensaiar o desempenho de novos materiais, que serão utilizados em atmosferas naturais, pois muito destes materiais só irão apresentar corrosão após um período longo de exposição. Com a utilização dos ensaios em câmaras fechadas, tem-se uma estimativa da previsão da durabilidade deste material, sem ter que aguardar o resultados de ensaios de longa duração em atmosferas naturais[39].

Apesar dos ensaios em câmaras serem projetados para reproduzir resultados similares aos que ocorrem em condições reais, existem comprovações de que eles

freqüentemente não alcançam plenamente estes objetivos[39].

As câmaras mais simples mantêm apenas a temperatura e a umidade relativa em valores constantes, porém ensaios mais sofisticados envolvem o controle de variáveis, tais como: fluxo de ar, composição gasosa e radiação ultravioleta. Sais agressivos tais como cloreto de sódio, sulfato de amônio e cloreto de cobre são incorporados nos ensaios acelerados. Outra forma de acelerar a corrosão é incluir no ensaio, ciclos de secagem e umidificação, aumento de temperatura, variações no pH, e também a incorporação de gases corrosivos. Ironicamente, certos mecanismos de corrosão não são reproduzidos sobre condições severas de agressividade, por exemplo, a corrosão filiforme pode ser produzida em ambiente de umidade relativa entre 75% a 95%, porém não ocorre em umidade de 100%[39].

A seleção de um conjunto apropriado de condições para realização de ensaios em câmaras deve ser fundamentada no compromisso de reproduzir o mecanismo de corrosão e a obtenção de resultados em um menor tempo possível.

Ensaio acelerados de laboratório, que simulam a corrosão atmosférica, são utilizados para avaliar, qualificar e desenvolver revestimentos orgânicos. Para que estes ensaios reproduzam os modos de degradação sofridos pelos revestimentos quando expostos a condições reais de serviço, é necessário que ocorra a incorporação de fatores agressivos tais como: ciclos de secagem e umidificação; variações de temperatura; radiações ultravioleta e espécies agressivas, que provocam a degradação do revestimento e a corrosão do substrato[40].

Para ser útil, um ensaio acelerado não precisa reproduzir todas as condições e fatores agressivos aos quais os revestimentos estão sujeitos. Isso seria praticamente impossível. Os requisitos mínimos necessários para que um ensaio seja considerado válido e adequado são[9]:

- produzir resultados em um tempo relativamente curto;
- produzir resultados que se correlacionem com dados obtidos de exposição ao intemperismo natural e produzir modos de degradação similares;

- ser válido para uma grande variedade de materiais e condições;
- ser reproduzível em câmaras e em outros ambientes de teste; e
- ser de fácil execução, sem a necessidade de operadores especializados e equipamentos de custos altíssimos.

Nenhum dos ensaios comumente utilizados preenche todos estes requisitos. Por exemplo, o ensaio de névoa salina (ASTM B-117), promove uma rápida degradação, mas não apresenta boa correlação quando comparado com resultados de exposições externas, e muitas vezes os mecanismos de degradação também são distintos. Câmaras de umidade, freqüentemente, produzem degradação lenta nos revestimentos, particularmente em sistemas de revestimentos com alta tecnologia. Este tipo de ensaio induz quase sempre falhas por empolamento, sendo que tal mecanismo não é observado em condição de serviço[9].

Esforços têm sido realizados para desenvolver novos tipos de ensaios acelerados, ou combinar os ensaios já existentes, com o intuito de produzir um método que possa reproduzir a degradação e corrosão dos revestimentos e substratos, quando expostos às condições de serviço. Alguns destes ensaios baseiam-se em exposições cíclicas à solução salina (NaCl), variação de temperatura e umidade relativa durante o ensaio[41].

3.3.1 Ensaio de Névoa Salina - ASTM B-117

O mais antigo e mais utilizado ensaio acelerado de laboratório para simulação de intempéries é o ensaio de névoa salina ASTM B-117[1], o qual foi originalmente desenvolvido entre 1910-1920 e padronizado em 1939. Este ensaio procura simular as condições encontradas em atmosferas marítimas, através da névoa contínua de solução NaCl a uma concentração de 5% (P) e temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. O pH da solução oscila entre 6,5 e 7,2 e a umidade relativa é de 100%.

O ensaio ASTM B-117 tem sido utilizado na avaliação de revestimentos orgânicos a várias décadas, apesar das severas críticas que tem recebido de diversos autores, devido a ausência de correlação com os resultados obtidos de ensaios de

exposição natural[8,9,10]. O ensaio caracteriza-se por apresentar uma atmosfera altamente agressiva, com isso podendo conduzir a conclusões errôneas na avaliação de determinados sistemas de revestimentos. A justificativa para a utilização deste ensaio, como método de avaliação, é que se o sistema de revestimento suporta a alta agressividade do ensaio, ele apresentará um comportamento satisfatório quando utilizado em condições de serviço[8]. Entretanto, uma suposição não justificada é com relação ao mecanismo de corrosão ser o mesmo.

Pelo menos três fatores importantes não são considerados pela norma ASTM B-117, a saber: ciclos de secagem e umidificação, espécies agressivas como sulfato e amônia e radiações ultravioleta, sem mencionar o modo randômico com que estes fatores se apresentam na natureza[41,42].

3.3.2 Desenvolvimento do Ensaio Cíclico Prohesion

Durante os anos 70, vários estudos foram realizados, com o intuito de encontrar métodos alternativos para o ensaio de névoa salina - ASTM B-117, em virtude da ausência de correlação dos resultados obtidos com este ensaio quando comparado com resultados de exposição natural. O ensaio de névoa salina (ASTM B-117) foi inicialmente projetado para avaliar o desempenho de revestimentos em atmosferas marítimas, entretanto ele passou a ser utilizado em qualquer tipo de atmosfera, mesmo após várias décadas[43].

Harrison, Tickle e Barraclough[44] observaram que apesar do fosfato de zinco, utilizado como tinta de fundo (“primer”) apresentar excelente desempenho em atmosfera industrial, quando submetido ao ensaio ASTM B-117, seu desempenho era ruim. Estes pesquisadores concluíram que o ensaio de névoa salina, baseado em névoa contínua de solução NaCl, não reproduzia a corrosão que ocorre em atmosferas industriais. Eles sugeriram que a falta de correlação era devido à ausência, no ensaio ASTM B-117, de espécies encontradas na atmosfera, tais como amônia e sulfato, e também a inexistência dos ciclos de umidificação e secagem que normalmente ocorrem em situações reais de exposição.

Harrison[45] usou uma solução salina mista composta por 3,25% (p/p) de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com 0,25 % (p/p) de NaCl, e observou uma boa correlação com corpos-de-prova que foram expostas em atmosfera industrial, durante 14 anos.

Este método foi posteriormente desenvolvido por Timmins[46], que utilizou ciclos de secagem e umidificação (3 horas de névoa salina, alternadas com 1 hora de secagem, utilizando ar ambiente) e usou uma versão diluída da solução de Harrison, que consistia de 0,40 % (p/p) de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com 0,05 % (p/p) de NaCl. Timmins batizou este ensaio de ensaio “Prohesion”. Ele declarou que é um método fundamentado na filosofia de que “proteção é obtida através da aderência”, e que “a falha de aderência precede a corrosão e não vice-versa”. O nome Prohesion é uma junção das palavras “Protection” e “Adhesion”.

Skerry e colaboradores[8] realizaram ensaio similar ao utilizado por Timmins, usando uma câmara de $0,32 \text{ m}^3$ onde a solução composta da versão diluída do eletrólito de Harrison, era borrifada sobre os corpos-de-prova a uma taxa de 600 mL/hora. Os ciclos de secagem e umidificação foram programados com duração de 60 minutos. Durante o ciclo de secagem, a câmara era mantida a uma temperatura de 35°C .

Este ensaio foi padronizado pela American Society for Testing and Materials - ASTM, sob a designação de ASTM G 85-98[2]. Nessa norma, o anexo A5 descreve o ensaio Prohesion.

3.3.3 Comparação do Ensaio Prohesion com o Ensaio ASTM B-117

Estes dois ensaios podem ser facilmente comparados e diversas diferenças podem ser observadas. O ensaio de névoa salina ASTM B-117 tem uma atmosfera saturada (100% de umidade relativa) e corpos-de-prova são expostos a uma névoa contínua. Entretanto, no ensaio Prohesion tem-se a ocorrência de ciclos de secagem e umidificação. No ensaio Prohesion, apesar dos corpos-de-prova estarem sujeitos à períodos de névoa salina apenas metade do tempo de exposição, foi encontrado por W. T. Shieh e M. Stratmann apud N. D. Cremer[43] que os ciclos de secagem e umidificação, produzem uma solução agressiva altamente concentrada na superfície do

corpo-de-prova, mesmo com o uso de uma solução diluída. O ensaio de névoa salina utiliza uma solução de NaCl na concentração de 5% (p/p), e a temperatura na câmara de ensaio é mantida em 35°C. No ensaio Prohesion utiliza-se uma solução mista de sais, composta de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NaCl em uma concentração mais baixa.

No ensaio Prohesion, durante o ciclo seco, o alto fluxo de ar combinado com elevada temperatura altera consideravelmente o nível de umidade na câmara. A mudança na umidade e a introdução de ar podem aumentar o processo de corrosão.

Durante o ensaio ASTM B-117, o nível de umidade é sempre alto. No ensaio Prohesion, tem-se uma variação na umidade relativa. No final do ciclo úmido e início do ciclo seco, tem-se o valor máximo de umidade, sendo que no final do ciclo seco a umidade relativa está entre 40% e 45%[8]. Este nível de umidade está abaixo do nível no qual Barton apud N. D. Cremer[43] considera que ocorra corrosão atmosférica.

Durante os ciclos de secagem e umidificação, no ensaio Prohesion, a alteração nas condições de umidade, faz com que as taxas de corrosão alcancem valores elevados, durante o ciclo úmido; e valores pequenos ou quase nenhuma corrosão, ao final do ciclo seco. Este tipo de condição é o que normalmente ocorre na natureza.

3.3.4 Incorporação de Radiação Ultravioleta nos Ensaio Cíclicos

A incorporação de fatores agressivos nos ensaios acelerados, os quais têm como intuito simular e acelerar as condições encontradas em exposições reais às intempéries deve considerar os efeitos da radiação solar. A luz solar, especialmente luz ultravioleta de curto comprimento de onda, é provavelmente um dos agentes mais importantes na deterioração de materiais orgânicos[47]. Conseqüentemente, quando se pretende estudar o desempenho de revestimentos orgânicos, torna-se obrigatório incorporar este tipo de fator agressivo[48]. Estes efeitos têm sido considerados por vários autores[8,41,49] que os incorporaram em ensaios, que têm como objetivo avaliar as propriedades protetoras de revestimentos orgânicos. Normalmente, estes ensaios são fundamentados na norma ASTM G 53-88[50], sendo muitas vezes utilizados em conjunto com ensaios de névoa salina.

A energia eletromagnética proveniente da luz solar na superfície da terra pode ser dividida em aproximadamente 5% ultravioleta (290 nm-400 nm), 45% visível (400 nm-760 nm) e 50% infravermelho (760 nm-2400 nm). A energia da luz ultravioleta é a mais destrutiva e a Commission Internationale l'Eclairage (C.I.E.) subdivide o espectro UV, por conveniência, em: UV-A, UV-B e UV-C. A Tabela 3.1 lista os efeitos das radiações UV[48].

Uma das formas de acelerar o efeito da radiação solar incidente sobre os revestimentos orgânicos, que estão sendo ensaiados, é através da utilização de equipamentos que permitam um melhor aproveitamento deste efeito agressivo, tais como o EMMA (Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration) e o EMMAQUA (EMMA incorporando névoa de água)[51]. Estes equipamentos possuem diversos espelhos de alumínio polido que refletem os raios solares sobre os corpos-de-prova. A taxa de deterioração encontrada com o EMMAQUA é cinco vezes mais rápida quando comparada com material exposto na Flórida[48]. A limitação destes equipamentos está na dependência da presença de sol.

Tabela 3.1 – Efeitos da radiação UV segundo seus comprimentos de onda[48].

| Radiação UV | Efeitos |
|----------------------------|--|
| UV-A (400 nm-315 nm) | Causa danos a alguns polímeros. É transmitida através de vidros de janela, portanto é relevante para exposição interna (“indoor”). |
| UV-B (315 nm-280 nm) | Causa danos à maioria dos polímeros. Mais baixo comprimento de onda encontrado na luz solar, é absorvido por vidros de janela (“outdoor”). |
| UV-C (abaixo de 280 nm) | Encontrado somente no espaço sideral. |

3.3.5 Ensaio Cíclico de Condensação e Radiação Ultravioleta - UVCON

Os ensaios de exposição à radiação UV consistem em métodos de ensaios nos quais lâmpadas fluorescentes ultravioletas são incorporadas em câmaras de ensaio. Estas câmaras contêm sistemas de controle que alternam os ciclos de exposição à radiação ultravioleta com ciclos de condensação. Deste modo, os corpos-de-prova

sofrem a ação de fatores agressivos de luz ultravioleta alternados com condensação. Nestes equipamentos, a duração e temperatura de cada ciclo também são controladas. Este tipo de ensaio tenta simular o ciclo diário sofrido por revestimento exposto a condições de serviço, no qual a condensação representa o orvalho que se deposita durante a noite, e a radiação ultravioleta simula a atuação dos raios solares[9]. Este ensaio é descrito pelas normas ASTM G-53-88[50] e ASTM D 4587-86[52].

Skerry et al[8,41] investigaram as propriedades anticorrosivas de dois sistemas de revestimento, utilizando três tipos de ensaios acelerados de laboratório: (1) névoa salina padrão (ASTM B-117); (2) ensaio cíclico de secagem/umidificação, no qual foi utilizada uma solução agressiva composta de 0,35%(p/p) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05%(p/p) NaCl e (3) ensaio cíclico do item anterior, alternado com ciclos de exposição à radiação UV/Condensação. Estes autores concluíram que a melhor reprodução dos modos de degradação, que ocorrem em exposição real, foi obtida pelo ensaio cíclico de secagem/umidificação com incorporação de ciclos de UV/condensação. Eles também concluíram que, tanto o ensaio de névoa salina, como o ensaio cíclico, Prohesion forneceram resultados pouco realísticos quando comparados com resultados obtidos de exposição atmosférica real.

Vários autores[9,10,49,53,54] têm se dedicado ao desenvolvimento e divulgação[55,56] de novos ensaios acelerados, para que apresentem correlações mais realísticas com os modos de degradação observados em condições de serviço. Estes pesquisadores estão convencidos de que a exposição de revestimentos orgânicos à combinação de ciclos de secagem/umidificação, utilizando solução composta de 0,35% (p/p) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05% (p/p) NaCl, alternado com exposição à radiação UV, fornece resultados mais próximos dos obtidos em ensaios de longa duração.

Em 1992 o Cleveland Society for Coatings Technology Technical Committee - CSCT[57,58] iniciou um projeto de longa duração para investigar vários métodos de ensaios acelerados, comparando-os com ensaios de exposição exterior. Cinco métodos acelerados estão sendo investigados, incluindo: (1) névoa salina padrão (5% (p/p) NaCl), (2) névoa salina cíclica (5% (p/p) NaCl em ciclos de secagem/umidificação), (3) Prohesion (ciclos de secagem/umidificação, solução 0,35% (p/p) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e

0,05% (p/p) NaCl), (4) ensaio em câmaras de UV/Condensação combinado com ciclo de secagem/umidificação do Prohesion e (5) ciclos de imersão/UV utilizando o KTA-Envirotest (0,35% (p/p) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05% (p/p) NaCl). Os resultados fornecidos por estes ensaios são comparados entre si, e com os resultados obtidos de nove estações de exposição atmosférica, localizadas ao longo dos Estados Unidos da América (USA), onde nove sistemas de revestimento, cada um deles com 5 corpos-de-prova, estão expostos. Após seis meses de ensaios, não foi possível concluir praticamente nada quando comparado, entre si, os resultados das nove estações de exposição atmosférica. Porém, uma forte correlação foi revelada quando se comparou os resultados dos ensaios cíclicos de secagem e umidificação/UV com seis das nove estações de exposição. Após um ano de ensaio, o ensaio cíclico, secagem e umidificação/UV, mostrou ser o melhor método para avaliar o desempenho de revestimento.

O Steel Structures Painting Council - SSPC[10,40] realizou um estudo, cujos objetivos e resultados foram similares aos obtidos pelo CSCT. Neste estudo, 15 sistemas de revestimentos industriais foram avaliados. Corpos-de-prova foram expostos por 31 meses em atmosferas marítimas, e simultaneamente submetidas a ensaios acelerados, os quais consistiram de: névoa salina (ASTM B-117), ensaios cíclicos de secagem/umidificação, quatro versões de ensaios cíclicos de imersão e ensaios cíclicos alternados com exposição a radiação UV. A análise dos resultados revelou uma fraca correlação entre os resultados obtidos com ensaios ASTM B-117 e a exposição marítima. Essa conclusão também foi obtida ao comparar os resultados da exposição marítima com os resultados da exposição ao ensaio cíclico de secagem/umidificação. A melhor correlação foi obtida ao se comparar os corpos-de-prova da exposição marítima com os resultados obtidos da combinação do ensaio cíclico de umidificação e secagem com exposição à radiação UV.

3.3.6 Ensaio Cíclico combinado: UVCON alternado com Prohesion

Recentemente um novo método de ensaio acelerado foi normalizado pela American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM D 5894-96[59], o qual combina o ensaio que expõe os corpos-de-prova a ciclos de radiação UV e

condensação (UVCON), com o ensaio que expõe os corpos-de-prova a ciclos de secagem e umidificação (Prohesion)[40]. Na exposição ao ciclo UV/condensação, os corpos-de-prova sofrem ação de radiação UV, proveniente de lâmpadas UV-A 340 nm, durante 4 horas, a 60°C, a qual é alternada com 4 horas de exposição à condensação a 50°C. Na exposição aos ciclos de secagem e umidificação, os corpos-de-prova são expostos a ciclos de 1 hora de névoa salina à temperatura ambiente, e a 1 hora de secagem à 35°C. A solução da névoa salina é constituída por 0,05% (p/p) NaCl e 0,35% (p/p) (NH₄)₂SO₄. Os corpos-de-prova permanecem 168 horas em cada câmara de ensaio.

3.3.7 Ensaio que simula Chuva Ácida

Em cidades industrializadas, a chuva normalmente é ácida em consequência da queima de combustíveis fósseis que gera compostos de enxofre, nitrogênio e carbono (hidrocarbonetos)[24,60], A existência da chuva ácida deve portanto ser considerada quando se estuda o efeito da atmosfera na degradação de revestimentos orgânicos.

Grossman[61] apresentou um ensaio, que estava em fase de desenvolvimento, o qual pretende simular a atuação da chuva ácida. Este ensaio é uma modificação da Japanese Automobile Standards Organization M609, no qual o eletrólito (5%(p/p) NaCl, 0,12%(p/v) HNO₃, 0,173%(p/v) H₂SO₄ e 0,228%(p/p) NaOH, pH = 3,5) contém alguns dos principais componentes da chuva ácida. Este ensaio consiste na exposição a ciclos de duas horas de névoa a 35°C, quatro horas de secagem a 60 ° C, onde a umidade relativa é de 30% e duas horas de exposição a um ambiente com umidade relativa de 95% a temperatura de 50°C.

Outro importante conjunto de experimentos, usando chuva ácida, com pH = 3,5, foi realizado pela Nordic Research Center[9], no qual os corpos-de-prova eram borrifadas com a solução ácida por 5 minutos a cada 60 minutos. Os autores relataram que o ensaio de chuva ácida mostrou um bom grau de correlação com atmosferas marítimas e industriais, com fator de correlação entre 0,8 e 0,9.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INTRODUÇÃO

O substrato metálico requer cuidados especiais que vão desde a escolha, de forma que seja compatível com o revestimento, até ao grau de limpeza e tipo de tratamento superficial que receberá antes da aplicação do revestimento. O negligenciamento de um destes itens poderá comprometer o desempenho do revestimento.

Substâncias, tais como: ferrugens, óleos, graxas, sais solúveis como os sulfatos, nitratos e cloretos, e o próprio suor humano, devem ser eliminados, caso contrário prejudicarão a aderência das tintas ao substrato, além de contribuírem para o aparecimento de bolhas no revestimento.

O nível de contaminação por sais, que é suportado antes da ocorrência de danos no revestimento, depende do tipo e da espessura deste revestimento[62]. Morcillo e colaboradores[63], estudando a influência de diferentes níveis de contaminação da interface substrato metálico/revestimento, concluíram que 100 mg/m² de NaCl ou 1.000 mg/m² de Fe₂SO₄, podem ser suficientes para diminuir significativamente a vida útil de muitos sistemas de pintura.

A norma ISO 8501- SIS 05 59 00 - 1988[64] define, através de padrões fotográficos, graus de limpeza que permitem quantificar o tipo de acabamento que uma superfície metálica apresenta, após ser submetida ao pré-tratamento. Essa norma define os tipos de acabamento listados a seguir:

- **St 2** - limpeza executada com ferramentas manuais tais como: escovas, raspadores, lixas e palhas de aço;
- **St 3** - limpeza executada com ferramentas mecanizadas como escovas rotativas, pneumáticas ou elétricas;
- **Sa 1** - jato ligeiro - "brush off" - executado com equipamento de jateamento, de forma rápida;

- **Sa 2** - jato comercial executado com equipamento de jateamento, de forma um pouco mais minuciosa do que no jato ligeiro. Cerca de 65% de carepas e ferrugens são eliminados;
- **Sa 2½**- jato ao metal quase branco, executado com equipamento de jateamento mais minucioso que o anterior, sendo removido 95% de carepas e ferrugens. A coloração da superfície é cinza clara, sendo toleradas pequenas manchas;
- **Sa 3** - jato ao metal branco, executado com equipamento de jateamento, com remoção de 100% de carepas e ferrugens. É o grau máximo de limpeza. A coloração da superfície é cinza clara e uniforme.

Uma boa preparação da superfície, que irá receber revestimento, é sem dúvida essencial para que o sistema de revestimento apresente uma maior vida útil. Entretanto, para certas estruturas onde a limpeza por jateamento é impossível, ou o custo dessa limpeza seja proibitivo, desperta-se o interesse pela utilização de revestimentos que possam fornecer proteção a substratos limpos manualmente, ou ainda com a presença de alguns contaminantes[62]. A lavagem, utilizando água, é um dos meios que tem sido aplicado com certo sucesso na remoção de contaminantes solúveis, antes da aplicação do revestimento. Um outro método é o pré-tratamento do substrato enferrujado, convertendo íons agressivos em substâncias inertes. Este processo envolve a conversão de sais ferrosos solúveis em sais estáveis e insolúveis. Por exemplo, sais de bário têm sido utilizados para tornar inertes sulfatos, pois sulfato de bário é um composto extremamente insolúvel[62].

4.2 ESPECIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE REVESTIMENTO ENSAIADOS

A seguir são especificadas as tintas usadas em cada um dos sistemas de revestimentos adotados. Estas tintas foram caracterizadas, pela “Courtaulds International”, fabricante das tintas, segundo normas da Petrobras.

- **Sistema 1**

Tinta de fundo - anticorrosivo alquídico monocomponente de secagem rápida e alta espessura, aplicado em três demãos de 30 µm, com intervalo de cura de 18 horas a

cinco dias, conforme especificado pelo fabricante. Indicado para proteção anticorrosiva de estruturas de aço e equipamentos industriais.

Tinta de acabamento - acabamento alquídico semibrilhante, aplicado em duas demãos de 25 μm , com intervalo de cura de 18 horas a três dias, conforme especificado pelo fabricante. Indicada para uso geral em meio ambiente de corrosividade baixa à moderada.

- **Sistema 2**

Tinta de fundo - anticorrosivo à base de zarcão, em veículo do tipo alquídico aplicado em uma demão de 30 μm , com intervalo de cura de 8 horas a três dias, conforme especificado pelo fabricante. Indicado como “primer” anticorrosivo para estruturas de aço em geral, pintura externa de tanques, tubulações e equipamentos.

Tinta intermediária - anticorrosivo à base de zarcão e óxido de ferro, em veículo de óleo de linhaça, aplicado em uma demão de 30 μm , com intervalo de cura de um a três dias, conforme especificado pelo fabricante. Indicado como “primer” anticorrosivo para uso sobre aço preparado com limpeza mecânica/manual e na manutenção de sistemas alquídicos em meio ambiente corrosivo moderado. Excelente inibidor de corrosão.

Tinta de acabamento - acabamento alumínio, de dois componentes, à base de óleos polimerizados e resina fenólica, aplicado em duas demãos de 25 μm , com intervalo de cura de um dia a indefinido, conforme especificado pelo fabricante. Indicado como acabamento para estruturas de aço. Apresenta boa resistência ao intemperismo e bom poder de reflexão (luminosa e térmica).

- **Sistema 3**

Tinta de fundo - anticorrosivo alquídico monocomponente de secagem rápida e alta espessura, aplicado em três demãos de 30 μm , com intervalo de cura de 18 horas a cinco dias, conforme especificado pelo fabricante. Indicado para proteção anticorrosiva de estruturas de aço e equipamentos industriais.

Tinta de acabamento - acabamento alumínio, de dois componentes, à base de óleos polimerizados e resina fenólica, aplicado em duas demãos de 25 μm , com intervalo de

cura de um dia a indefinido, conforme especificado pelo fabricante. Indicado como acabamento para estruturas de aço. Apresenta boa resistência ao intemperismo e bom poder de reflexão (luminosa e térmica).

- **Sistema 4**

Tinta de fundo – “primer” epóxi zarcão/óxido de ferro curado com poliamina, aplicado em duas demãos de 35 μm , com intervalo de cura de 18 horas a três dias, conforme especificado pelo fabricante. Apresenta boa resistência a álcalis e soluções salinas, sendo recomendado para pintura externa de tanques e equipamentos industriais. É indicada para receber acabamentos à base de epóxis, poliuretano e acrílicos.

Tinta acabamento - tinta de acabamento à base de resina acrílica de manutenção fácil e boa resistência, aplicado em duas demãos de 30 μm , com intervalo de cura de 16 horas a indefinido, conforme especificado pelo fabricante

- **Sistema 5**

Tinta de fundo – “primer” epóxi zarcão/óxido de ferro curado com poliamina, aplicado em duas demãos de 35 μm , com intervalo de cura de 18 horas a três dias, conforme especificado pelo fabricante. Apresenta boa resistência a álcalis e soluções salina, sendo recomendado para pintura externa de tanques e equipamentos industriais. É indicado para receber acabamentos à base de epóxis, poliuretano e acrílicos.

Tinta acabamento - acabamento alumínio, de dois componentes, à base de óleos polimerizados e resina fenólica, aplicado em duas demãos de 25 μm , com intervalo de cura de um dia a indefinido, conforme especificado pelo fabricante. Indicado como acabamento para estruturas de aço. Apresenta boa resistência ao intemperismo e bom poder de reflexão (luminosa e térmica).

4.3 PRÉ-TRATAMENTO E APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Corpos-de-prova de aço, de dimensões 10 cm x 15 cm e 15 cm x 7 cm, cuja composição é mostrada na Tabela 4.1, foram utilizados como substrato para os cinco

sistemas de pintura especificados. Estes cinco sistemas haviam sido testados como revestimentos externos de tanques de armazenamento da Petrobrás [7].

Os corpos-de-prova foram inicialmente desengraxados com tetracloreto de carbono (CCl_4) e em seguida jateados com micro-esferas de vidro, obtendo um acabamento Sa 2½ de acordo com a SIS SS 055900[64].

Posteriormente, os sistemas de revestimento, especificados no item 4.2, foram aplicados, aos corpos-de-prova, utilizando pistola de pintura. Durante aplicação, entre uma demão e outra, foi obedecido o tempo de cura e os valores de espessura de demão, especificado pelo fabricante das tintas [65].

Tabela 4.1 - Composição química do substrato usado.

| Elemento | C | Si | Mn | S | P | Ni | Cu | Al | Sn | Fe |
|----------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|---------|
| (P) % | 0,058 | 0,012 | 0,24 | 0,012 | 0,011 | 0,02 | 0,03 | 0,046 | 0,013 | Balanço |

Preparou-se 19 corpos-de-prova de cada sistema de revestimento, totalizando 95 corpos-de-prova distribuídos nos cinco sistemas de pintura. De cada sistema utilizou-se um corpo-de-prova para realizar ensaio de aderência. As bordas dos corpos-de-prova foram revestidas com resina epóxi, para impedir a infiltração do meio corrosivo. Posteriormente, uma parte da superfície do corpo-de-prova, incluindo as bordas, foi revestida utilizando uma fita isolante anticorrosiva, deixando exposta à solução agressiva uma área de aproximadamente 48 cm².

Para cada ensaio, conforme descrito no item 4.5, utilizou-se três corpos-de-prova de cada sistema. Em dois destes corpos-de-prova fez-se uma incisão vertical de aproximadamente 7 cm, expondo o substrato. Esta incisão teve como objetivo simular a existência de uma falha ou dano mecânico, no revestimento, de modo a expor o substrato metálico e, a partir dela, verificar a proteção anticorrosiva conferida pelo sistema de pintura.

4.4 AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE REVESTIMENTO

Após a cura do revestimento, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de caracterização, com o intuito de avaliar, e em certos casos medir, características e propriedades, tais como: brilho, espessura da camada de revestimento, aderência e existência de poros.

O desempenho de sistemas de revestimento é função dessas propriedades, que por sua vez mostram a qualidade do preparo dos corpos-de-prova e da aplicação dos sistemas de revestimento.

4.4.1 Medidas de Espessura

A espessura de filme seco foi medida utilizando-se o “Elcometer 300 - Coating Thickness Gauge”, o qual realiza medições de forma não-destrutiva. Esta medida foi realizada após a aplicação e cura de cada demão. Os valores médios obtidos para cada corpo-de-prova e a distribuição destes corpos-de-prova nos ensaios executados estão mostrados na Tabela 4.3.

4.4.2 Medidas de Brilho

O brilho do revestimento foi avaliado através do “Glossmeter - Micro Gloss 60⁰”, que é uma unidade portátil que determina o brilho de tintas, plásticos, papéis e materiais similares. Neste equipamento, raios de luz provenientes de uma lâmpada de filamento de tungstênio (2,5 V, 60 mA) são direcionados para a superfície do corpo-de-prova, do qual se deseja avaliar o brilho, em um ângulo definido. A luz refletida é medida fotoeletricamente, sendo detectada através de um detector "Silicon Photoelement". A unidade utilizada nessa medição é o GU (gloss units).

O micro gloss é caracterizado pelo ângulo de incidência dos raios no corpo-de-prova, havendo disponibilidade de equipamento com geometria de 20⁰, 45⁰, 60⁰, 75⁰ e 85⁰. As várias geometrias são de acordo com o tipo de material que será avaliado. Para tintas vernizes e plásticos a versão utilizada é a de ângulo de 60⁰. Essas medições foram realizadas de acordo com a norma ASTM D-523[66].

A medida de brilho foi realizada nos corpos-de-prova submetidos aos ensaios Prohesion, Prohesion alternado com UVCON, Prohchuva, Prohchuva alternado com UVCON e ensaio de intemperismo natural. Os valores médios de brilho medidos antes e após a execução dos ensaios, a retenção de brilho e a distribuição destes corpos-de-prova nos ensaios executados estão mostrados na Tabela 4.4.

4.4.3 Avaliação de Aderência

Como a medida de aderência é um ensaio destrutivo, apenas um corpo-de-prova de cada sistema de revestimento foi utilizado com essa finalidade. Essa avaliação foi realizada, conforme a norma ASTM D-3359-78[6]. Este método avalia a aderência de revestimentos orgânicos em substratos metálicos, utilizando uma fita adesiva que é colada em incisões na forma de “X”, feitas previamente no revestimento. Ele classifica os resultados que se obtém ao remover a fita, em uma escala que varia de 0A, quando ocorre remoção além da incisão, a 5A, quando nenhuma remoção é observada. A Tabela 4.2 fornece os resultados obtidos para o ensaio de aderência para cada sistema de revestimento.

Tabela 4.2 Aderência dos Sistemas de Revestimento.

| | |
|-----------|----|
| Sistema 1 | 4A |
| Sistema 2 | 4A |
| Sistema 3 | 4A |
| Sistema 4 | 4A |
| Sistema 5 | 4A |

4.4.4 Avaliação da existência de Poros

A integridade dos revestimentos, com relação a existência de poros, foi avaliada de forma não-destrutiva, utilizando o “Elcometer 260 Pinhole Detector”. Este equipamento, quando conectado ao corpo-de-prova simula um circuito elétrico. A existência de poros fecha o circuito elétrico, fazendo com que o equipamento emita um alarme sonoro. A sensibilidade deste equipamento não detectou a existência de poros nos revestimentos.

Tabela 4.3 – Distribuição dos corpos-de-prova nos ensaios e valores de espessura média dos revestimentos ensaiados.

| SISTEMA | ENSAIOS REALIZADOS | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------|-----------------|------------------|----------|-----------------|------------------|-----|-----------------|------------------|
| | Prohesion | | | Prohesion/UVCON | | | ASTM B-117 | | | Prochuva | | Prochuva/UVCON | | Intemperismo | |
| | CP | Espessura μm | Desvio padrão | CP | Espessura μm | Desvio padrão | CP | Espessura μm | Desvio padrão | CP | Espessura μm | Desvio padrão | CP | Espessura μm | Desvio padrão |
| 1 | 101 | 139 | 18 | 108 | 147 | 17 | 156 | 136 | 19 | 150 | 138 | 13 | 153 | 133 | 11 |
| | 102 | 163 | 13 | 109 | 144 | 12 | 157 | 140 | 12 | 151 | 130 | 12 | 154 | 138 | 13 |
| | 103 | 152 | 15 | 110 | 146 | 15 | 159 | 123 | 15 | 152 | 120 | 8 | 155 | 126 | 7 |
| 2 | 211 | 172 | 6 | 218 | 177 | 20 | 266 | 116 | 13 | 260 | 131 | 14 | 263 | 111 | 7 |
| | 214 | 158 | 13 | 219 | 167 | 18 | 267 | 137 | 19 | 261 | 131 | 14 | 264 | 113 | 8 |
| | 217 | 166 | 11 | 220 | 173 | 18 | 268 | 140 | 14 | 262 | 137 | 15 | 265 | 119 | 9 |
| 3 | 322 | 177 | 9 | 328 | 181 | 15 | 376 | 134 | 15 | 370 | 138 | 14 | 373 | 139 | 9 |
| | 325 | 184 | 14 | 329 | 190 | 19 | 377 | 140 | 9 | 371 | 126 | 13 | 374 | 141 | 10 |
| | 327 | 180 | 15 | 330 | 190 | 8 | 378 | 151 | 19 | 372 | 149 | 18 | 375 | 145 | 7 |
| 4 | 433 | 122 | 10 | 438 | 110 | 9 | 486 | 108 | 13 | 480 | 108 | 10 | 483 | 112 | 5 |
| | 434 | 132 | 14 | 439 | 152 | 16 | 487 | 119 | 14 | 481 | 122 | 10 | 484 | 119 | 5 |
| | 437 | 136 | 12 | 440 | 144 | 14 | 488 | 125 | 15 | 482 | 126 | 10 | 485 | 164 | 5 |
| 5 | 541 | 172 | 17 | 548 | 169 | 8 | 596 | 133 | 14 | 590 | 119 | 13 | 593 | 140 | 13 |
| | 542 | 160 | 12 | 549 | 175 | 17 | 598 | 141 | 21 | 591 | 132 | 14 | 594 | 148 | 14 |
| | 543 | 145 | 13 | 550 | 174 | 21 | 599 | 142 | 12 | 592 | 136 | 11 | 595 | 148 | 9 |

Tabela 4.4 – Valores de brilho (GU) e retenção de brilho dos corpos-de-prova antes e após a realização dos ensaios.

| Prohesion alternado com UVCON | | | | | | |
|-------------------------------|-----|-----------------------------|---------------|---------------------------|---------------|--------------------|
| Sistema | CP | Brilho antes do ensaio (GU) | | Brilho após o ensaio (GU) | | Retenção de brilho |
| | | Valor médio | Desvio padrão | Valor médio | Desvio padrão | |
| 1 | 110 | 18,2 | 0,5 | 3,7 | 0,4 | 20,3% |
| 2 | 218 | 59,2 | 0,4 | 2,9 | 0,3 | 5,0% |
| 3 | 330 | 44,7 | 2,9 | 2,3 | 0,4 | 5,2% |
| 4 | 438 | 73,2 | 0,9 | 18,7 | 2,1 | 25,5% |
| 5 | 550 | 65,3 | 2,6 | 2,1 | 0,4 | 3,1% |

| Prochuva alternado com UVCON | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----------------------------|---------------|---------------------------|---------------|--------------------|
| Sistema | CP | Brilho antes do ensaio (GU) | | Brilho após o ensaio (GU) | | Retenção de brilho |
| | | Valor médio | Desvio padrão | Valor médio | Desvio padrão | |
| 1 | 155 | 20,8 | 1,7 | 3,5 | 0,1 | 16,8% |
| 2 | 265 | 104,9 | 2,2 | 5,4 | 0,3 | 5,1% |
| 3 | 375 | 111,9 | 0,6 | 4,7 | 0,1 | 4,2% |
| 4 | 485 | 78,5 | 5,7 | 21,6 | 2,3 | 27,5% |
| 5 | 595 | 108,8 | 1,7 | 6,2 | 1,3 | 5,7% |

| Intemperismo Natural | | | | | | |
|----------------------|-----|-----------------------------|---------------|---------------------------|---------------|--------------------|
| Sistema | CP | Brilho antes do ensaio (GU) | | Brilho após o ensaio (GU) | | Retenção de brilho |
| | | Valor médio | Desvio padrão | Valor médio | Desvio padrão | |
| 1 | 104 | 18,4 | 0,2 | 4,1 | 0,1 | 22,3% |
| 2 | 212 | 57,1 | 1,3 | 9,5 | 1,2 | 16,6% |
| 3 | 321 | 48,6 | 2,1 | 7,8 | 0,2 | 16,1% |
| 4 | 432 | 78,0 | 0,2 | 15,0 | 0,9 | 19,3% |
| 5 | 545 | 63,6 | 2,0 | 11,8 | 0,8 | 18,5% |

| Prohesion | | | | | | |
|-----------|-----|-----------------------------|---------------|---------------------------|---------------|--------------------|
| Sistema | CP | Brilho antes do ensaio (GU) | | Brilho após o ensaio (GU) | | Retenção de brilho |
| | | Valor médio | Desvio padrão | Valor médio | Desvio padrão | |
| 1 | 101 | 21,4 | 0,5 | 13,7 | 0,4 | 64,1% |
| 2 | 211 | 60,5 | 1,3 | 6,2 | 0,6 | 10,2% |
| 3 | 322 | 70,0 | 4,3 | 7,5 | 0,6 | 10,7% |
| 4 | 433 | 81,5 | 3,6 | 28,1 | 2,6 | 34,5% |
| 5 | 542 | 63,7 | 1,9 | 23,7 | 3,0 | 38,2% |

| Prochuva | | | | | | |
|----------|-----|-----------------------------|---------------|---------------------------|---------------|--------------------|
| Sistema | CP | Brilho antes do ensaio (GU) | | Brilho após o ensaio (GU) | | Retenção de brilho |
| | | Valor médio | Desvio padrão | Valor médio | Desvio padrão | |
| 1 | 152 | 21,7 | 0,6 | 10,6 | 0,5 | 48,8% |
| 2 | 262 | 102,1 | 3,1 | 18,3 | 0,8 | 17,9% |
| 3 | 372 | 109,5 | 1,6 | 9,5 | 1,2 | 8,7% |
| 4 | 482 | 80,4 | 1,8 | 50,6 | 2,5 | 63,0% |
| 5 | 592 | 102,2 | 6,4 | 8,2 | 0,7 | 8,0% |

4.5 ENSAIOS EXECUTADOS

4.5.1 Ensaio de Exposição ao Intemperismo Natural

Iniciou-se em 03 de fevereiro de 1998 o ensaio de intemperismo natural, com a exposição de corpos-de-prova dos cinco sistemas de revestimento. Utilizou-se três corpos-de-prova de cada sistema de revestimento, onde dois destes corpos-de-prova continham uma incisão vertical, de aproximadamente 7 cm, que expunha o substrato metálico.

Os corpos-de-prova foram fixados em um suporte instalado na laje do telhado do prédio onde está o Laboratório de Corrosão do Departamento de Engenharia de Materiais – IPEN, região metropolitana da cidade de São Paulo. A exposição dos corpos-de-prova está sendo realizada conforme ASTM G 7-83[38].

O acompanhamento da degradação do revestimento orgânico foi realizado através de inspeção visual e registro fotográfico. A Figura 4.1 mostra os corpos-de-prova expostos ao intemperismo.

4.5.2 Ensaio Prohesion – ASTM G-85-98 anexo A5

O ensaio Prohesion foi executado conforme a norma ASTM G-85-98 anexo A5[2]. Este ensaio consistiu na exposição de corpos-de-prova a ciclos alternados de umidificação e secagem, com duração de uma hora cada ciclo. Foram utilizados três corpos-de-prova de cada sistema de revestimento, sendo que dois destes corpos-de-prova continham incisões verticais, de aproximadamente 7 cm, que expunham o substrato metálico à atmosfera agressiva.

A solução agressiva que umidificava os corpos-de-prova era composta de 0,35%(p/p) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05 %(p/p) NaCl. Os corpos-de-prova foram posicionados na câmara de ensaio num ângulo de 45°. A solução foi borrifada a uma vazão média de 600 mL/h, com o auxílio de bicos ejetores, sendo que ao final de 5 minutos, a superfície de todas as amostras estava totalmente molhada. Esta operação estendeu-se até o término do ciclo de umidificação e início do ciclo de secagem, quando cessou a

névoa e iniciou-se a introdução de ar proveniente de um sistema de ar comprimido, livre de impurezas.

Neste instante entraram também em operação as resistências elétricas, que aqueciam e mantinham a câmara, e conseqüentemente as amostras, a uma temperatura de 35°C. Ao final do ciclo de secagem, a superfície dos corpos-de-prova estava completamente seca. Reiniciava-se então, novamente o ciclo de umidificação. Todas as atividades foram realizadas automaticamente, com o auxílio de controlador de temperatura, temporizadores e válvulas eletropneumáticas. Este ensaio teve duração de 2.000 horas.

Em intervalos de aproximadamente 200 horas de ensaio, os corpos-de-prova foram avaliados visualmente, fotografados e tinham sua posição dentro da câmara de ensaio alterada aleatoriamente.

4.5.3 Ensaio Prohesion alternado com UVCON – Prohesion/UVCON

O ensaio Prohesion alternado com UVCON foi baseado na norma ASTM D 5894-96[59]. Foram utilizados três corpos-de-prova de cada sistema de revestimento, sendo que dois destes corpos-de-prova continham incisões verticais, de aproximadamente 7 cm, que expunham o substrato metálico à atmosfera agressiva.

O ensaio consistiu na exposição dos corpos-de-prova ao ensaio Prohesion (ASTM G 85-98[2]) alternado com o ensaio UVCON (ASTM G-53-88[50]). Os corpos-de-prova permaneceram cerca de 200 horas em cada câmara de ensaio, Prohesion e UVCON, sendo transferidos manualmente de uma câmara para a outra ao final deste tempo. O ensaio Prohesion foi realizado conforme descrito no item 4.5.2. O ensaio UVCON consistiu na exposição a ciclos de 4 horas de condensação e 4 horas de radiação com luz ultravioleta UV-A, com comprimento de onda de 340 nm. No ciclo de condensação, a temperatura dos corpos-de-prova foi mantida em 50°C ± 1°C. O vapor de água que condensava sobre a superfície revestida das amostras, foi obtido pela vaporização de água deionizada. No ciclo UV, a vaporização foi interrompida, iniciando-se a incidência de radiação UV-A, proveniente de oito lâmpadas

fluorescentes ultravioleta. A temperatura neste ciclo foi de $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. A duração total do ensaio foi de 2.000 horas, sendo aproximadamente 1.000 horas de UVCON e cerca de 1.000 horas de ensaio Prohesion. A Figura 4.2 mostra as câmaras utilizadas para o ensaio (a) UVCON (b) Prohesion, Prochuva e Névoa Salina (ASTM B-117) respectivamente.

4.5.4 Ensaio de Névoa Salina – ASTM B-117

No ensaio de névoa salina, realizado conforme ASTM B-117[1], os corpos-de-prova foram expostos à névoa contínua de solução 5% (p/p) de NaCl com pH médio de 6,5, a uma temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Foram utilizados três corpos-de-prova de cada sistema de revestimento, sendo que dois destes corpos-de-prova continham incisões verticais, de aproximadamente 7 cm, que expunham o substrato metálico à atmosfera agressiva.

A duração do ensaio foi de 1.300 horas. Entretanto, para a classificação dos sistemas de revestimentos foi utilizado os dados obtidos com 832 horas de ensaio, pois devido a alta agressividade deste ensaio, após 1.300 horas, observou-se alta degradação no revestimento dos corpos-de-prova, o que já não permitia realizar uma classificação dos sistemas.

4.5.5 Ensaio de Chuva Ácida - Prochuva

O ensaio de chuva ácida, o qual será denominado neste trabalho por “Prochuva”, consiste em uma adaptação do ensaio Prohesion, no qual a solução original do ensaio Prohesion (0,35%(p/p) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05 %(p/p) NaCl) foi substituída por uma solução ácida cuja composição, especificada na Tabela 4.6, simula a composição da chuva da cidade de São Paulo, porém com uma composição mil vezes mais concentrada. O pH da solução foi ajustado para 4,5 através da adição de NaHCO_3 . Foram utilizados três corpos-de-prova de cada sistema de revestimento, sendo que dois destes corpos-de-prova continham incisões verticais, de aproximadamente 7 cm, que expunham o substrato metálico à atmosfera agressiva.

O procedimento operacional de execução do ensaio e a câmara de ensaio foram as mesmas do ensaio Prohesion, descrito no item 4.5.2 A duração do ensaio foi de 2.000 horas, sendo que a cada 200 horas, aproximadamente, os corpos-de-prova eram inspecionados e fotografados.

4.5.6 Ensaio de Chuva Ácida Alternado com UVCON – Prohchuva/UVCON

Este ensaio será denominado neste trabalho por “Prohchuva alternado com UVCON”. Este consiste em uma adaptação do ensaio Prohesion alternado com UVCON, descrito no item 4.5.3, sendo que a solução original do ensaio Prohesion (0,35%(p/p) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05 %(p/p) NaCl) foi substituída por uma solução ácida cuja composição, especificada na Tabela 4.5, simula a composição da chuva da cidade de São Paulo[24], porém com uma composição mil vezes mais concentrada. O pH da solução foi ajustado para 4,5 através da adição de NaHCO_3 . Foram utilizados três corpos-de-prova de cada sistema de revestimento, sendo que dois destes corpos-de-prova continham incisões verticais, de aproximadamente 7 cm, que expunham o substrato metálico a atmosfera agressiva.

O procedimento operacional de execução do ensaio e a câmara de ensaio foram os mesmos do ensaio Prohesion alternado com UVCON, descrito no item 4.5.3. A duração total do ensaio foi de 2.000 horas, sendo aproximadamente 1.000 horas de Prohchuva e cerca de 1.000 horas de ensaio UVCON.

Tabela 4.5 - Composição média da solução[24] utilizada nos ensaios Prohchuva e Prohchuva alternado com UVCON.

| Componente | Concentração |
|------------------------------|---------------------------------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | $14,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ |
| H_2SO_4 | $8,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ |
| HNO_3 | $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ |
| NaNO_3 | $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ |
| NaCl | $8,7 \times 10^{-3} \text{ M}$ |
| pH médio | 4,5 |



Figura 4.1 – Corpos-de-prova dos sistemas de revestimento expostos ao intemperismo climático.

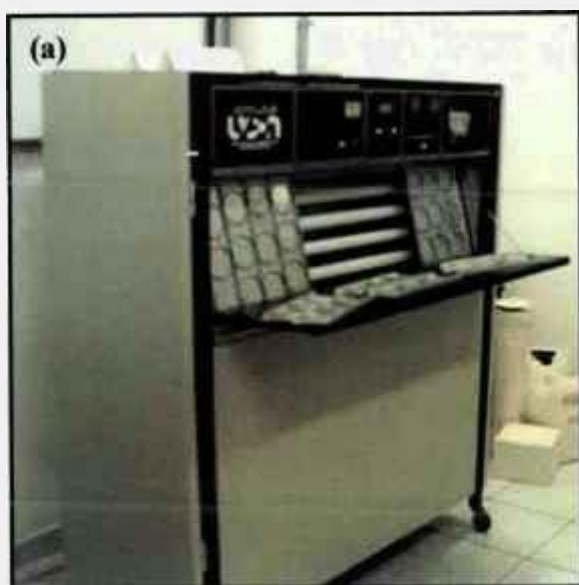


Figura 4.2 – Câmaras utilizadas nos ensaios (a) UVCON e (b) Prohesion, Prohchuva e Névoa Salina (ASTM B-117).

5 RESULTADOS

5.1 REGISTRO FOTOGRÁFICO

As Figuras 5.1 a 5.25 mostram a evolução do processo de corrosão e degradação dos sistemas de revestimento, durante os ensaios: Prohesion, Prohesion alternado com UVCON, Prohchuva, Prohchuva alternado com UVCON e Névoa Salina (ASTM B-117), respectivamente.

As Figuras 5.26 a 5.31 apresentam os corpos-de-prova dos cinco sistemas de revestimento após: 2.000 horas de ensaio Prohesion, 1.000 horas de ensaio Prohesion alternadas com 1.000 horas de ensaio UVCON, 2.000 horas de ensaio Prohchuva, 1.000 horas de ensaio Prohchuva alternadas com 1.000 horas de ensaio UVCON, 832 horas de ensaio de Névoa Salina (ASTM B-117) e 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural, respectivamente.

As Figuras 5.32 a 5.36 mostram a comparação do sistema 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, após: 2.000 horas de ensaio Prohesion, 1.000 horas de ensaio Prohesion alternadas com 1.000 horas de ensaio UVCON, 2.000 horas de ensaio Prohchuva, 1.000 horas de ensaio Prohchuva alternadas com 1.000 horas de ensaio UVCON, 832 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117) e 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural.

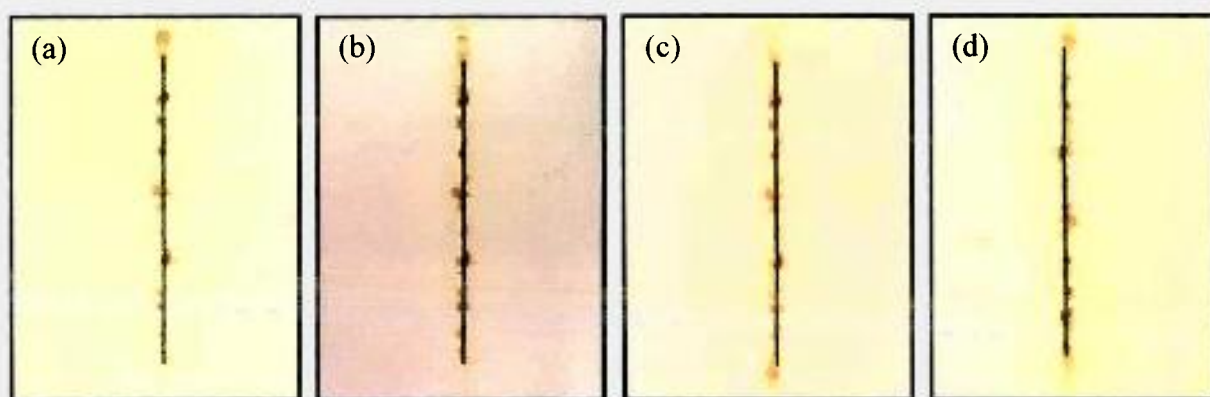


Figura 5.1 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion.

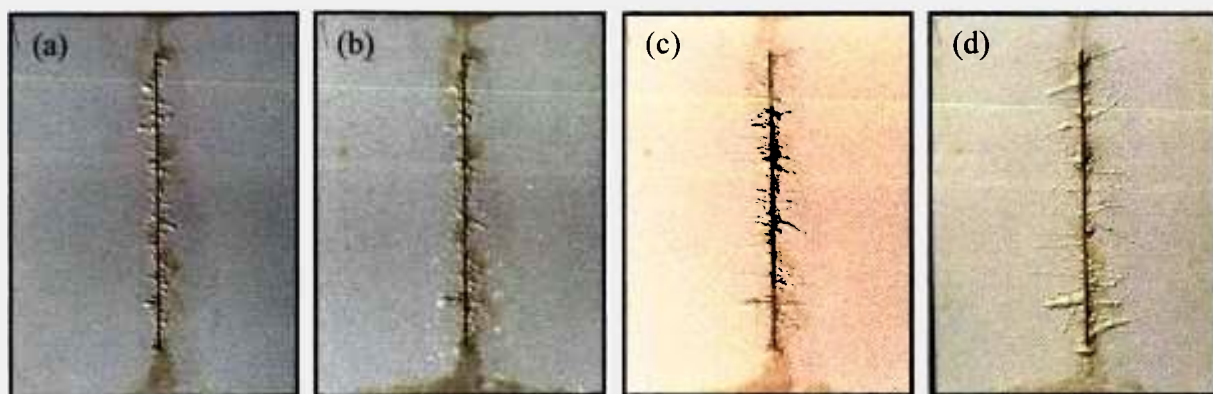


Figura 5.2 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion.

1,60 cm

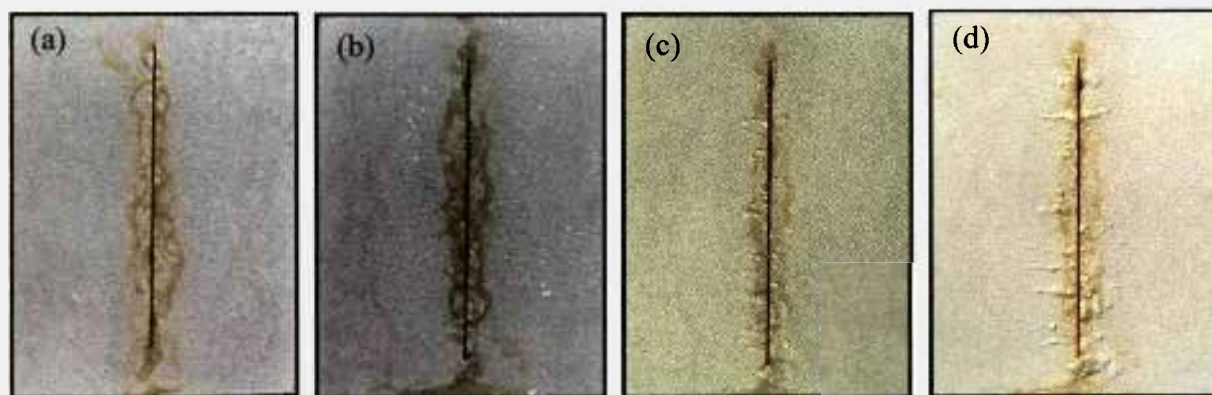


Figura 5.3 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion.

1,60 cm

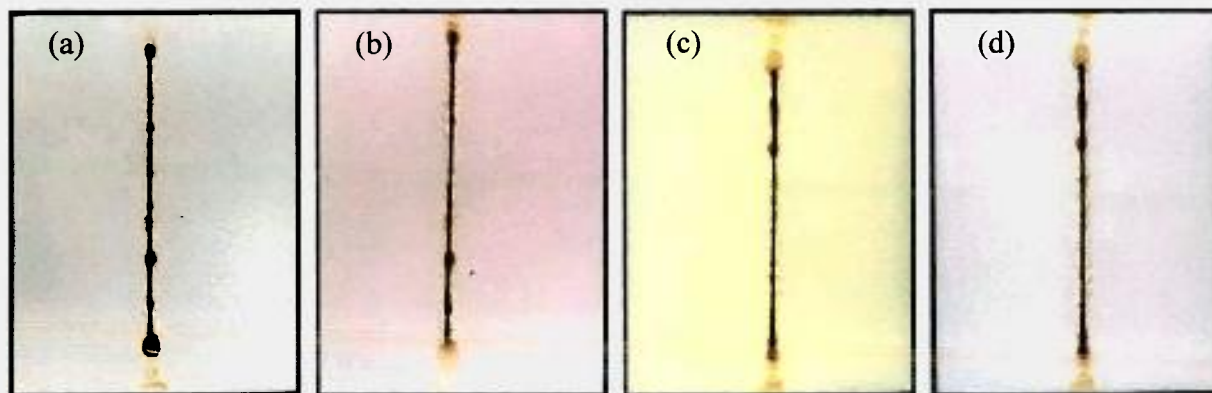


Figura 5.4 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion.

1,60 cm

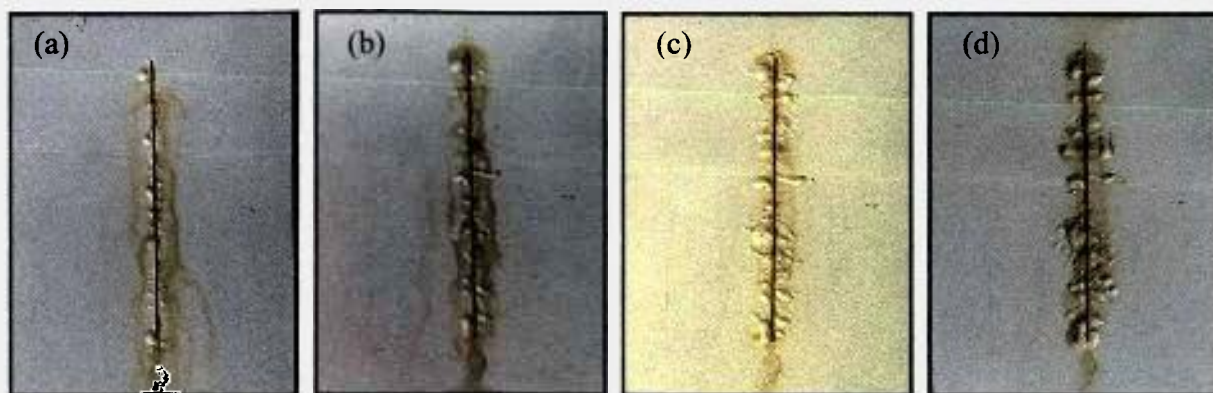


Figura 5.5 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 570, (b) 1.032, (c) 1.439 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohesion.

1,60 cm

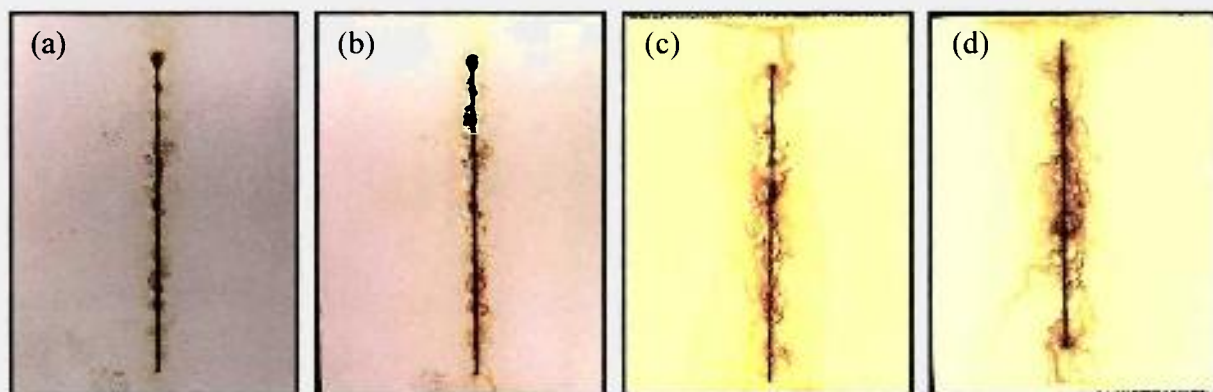


Figura 5.6 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohesion e 1.000 horas de UVCON.

1,60 cm

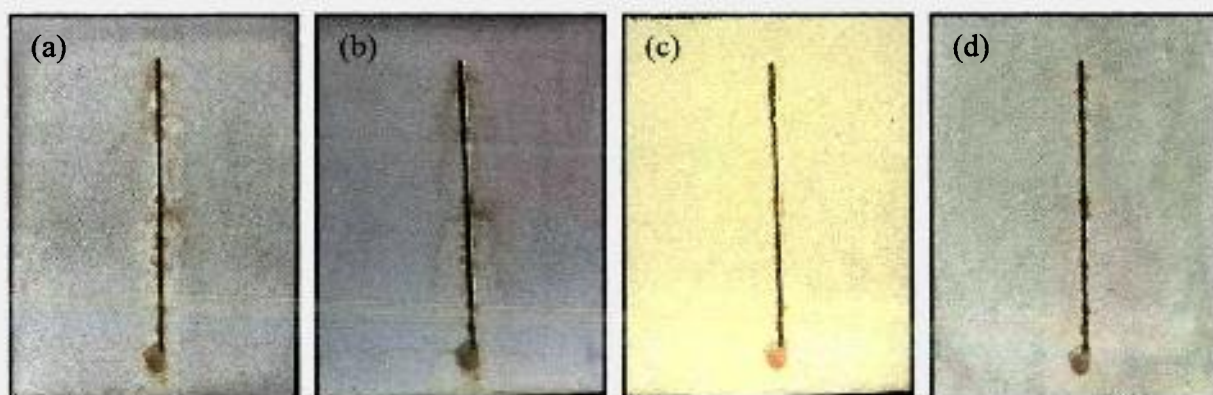


Figura 5.7 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1000 horas de Prohesion e 1000 horas de UVCON.

1,60 cm

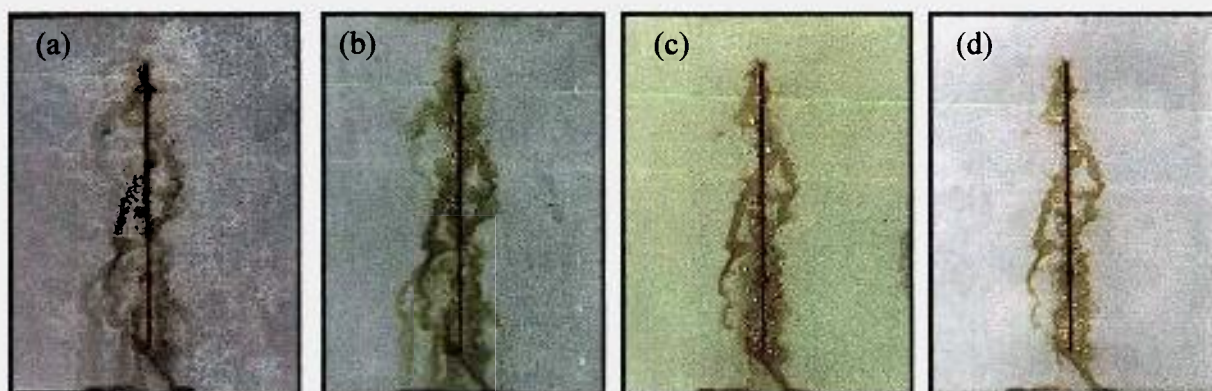


Figura 5.8 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohesion e 1.000 horas de UVCON.

1,60 cm

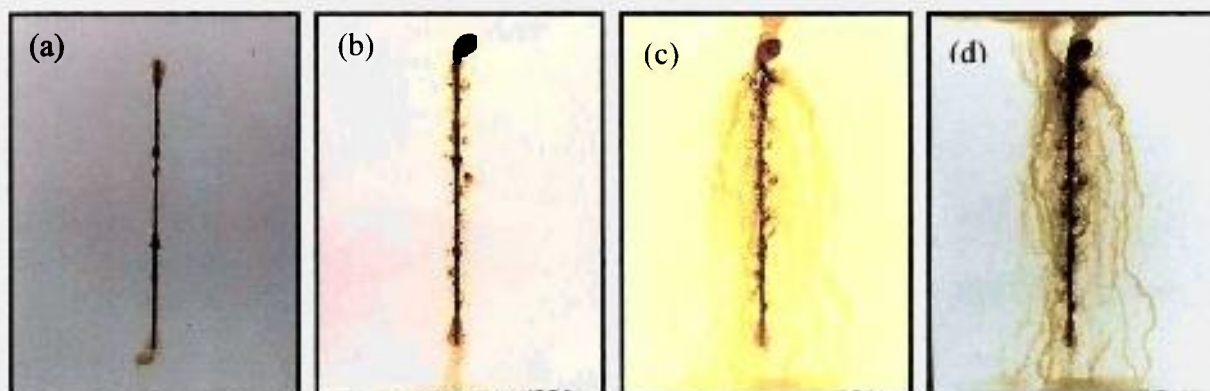


Figura 5.9 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohesion e 1.000 horas de UVCON.

1,60 cm

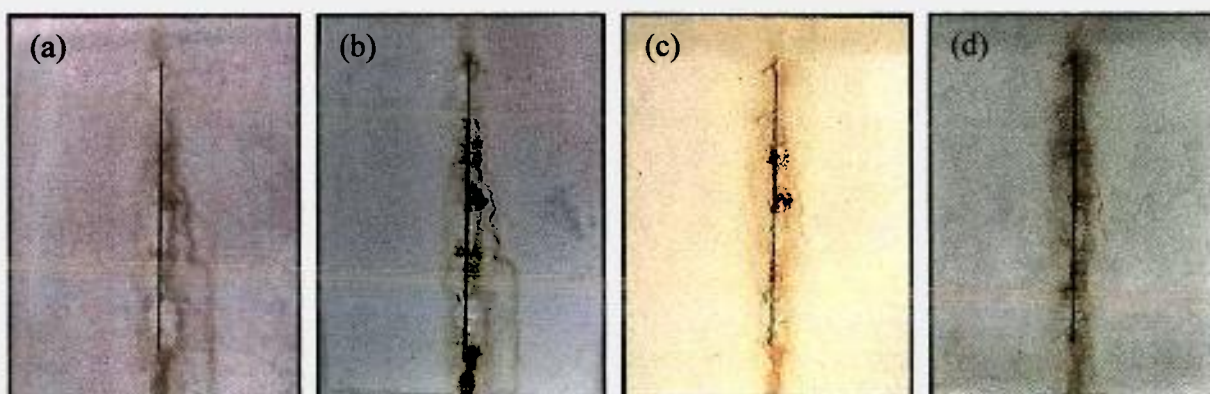


Figura 5.10 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 259 horas de Prohesion e 192 horas de UVCON, (b) 380 horas de Prohesion e 392 horas de UVCON, (c) 764 horas de Prohesion e 807 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohesion e 1.000 horas de UVCON.

1,60 cm

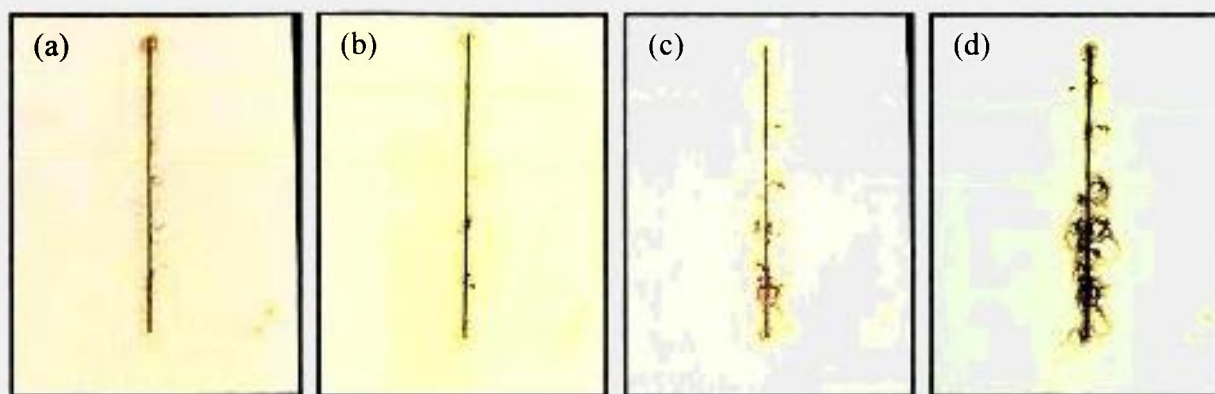


Figura 5.11 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva.

1,60 cm

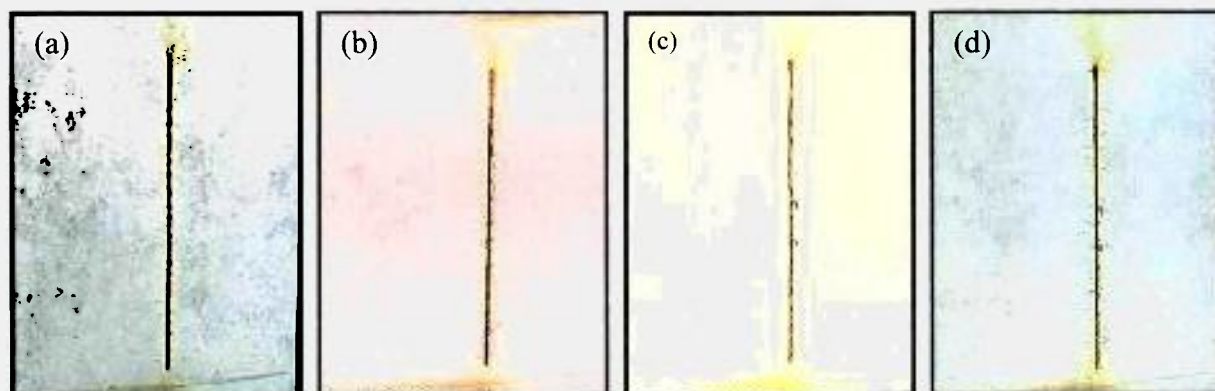


Figura 5.12 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva.

1,60 cm

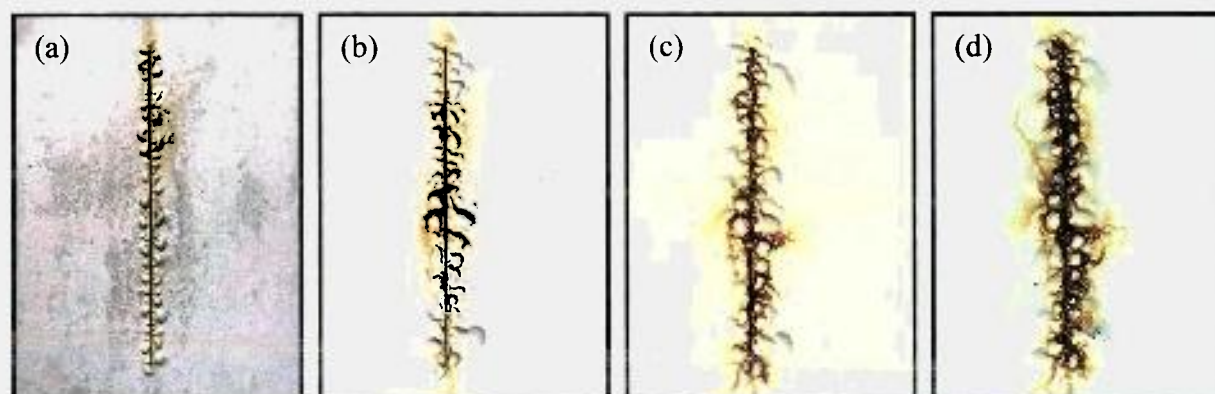


Figura 5.13 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva.

1,60 cm

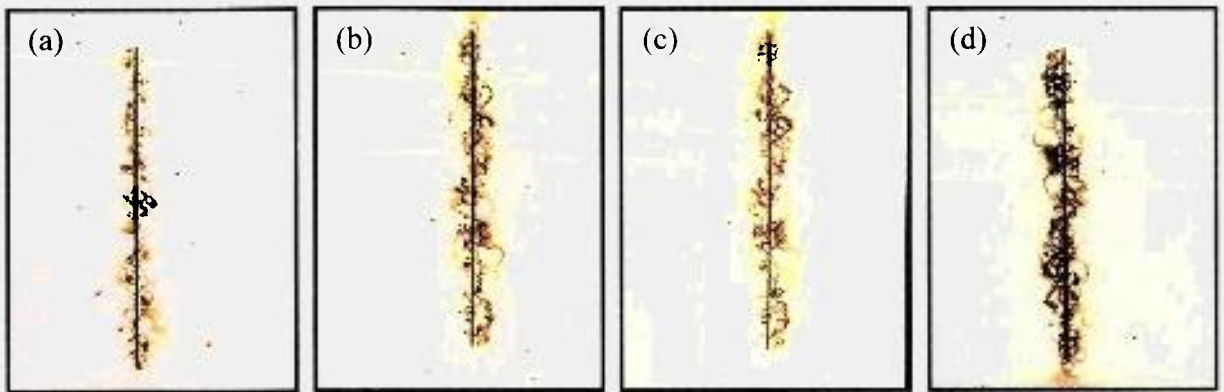


Figura 5.14 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva.

1,60 cm

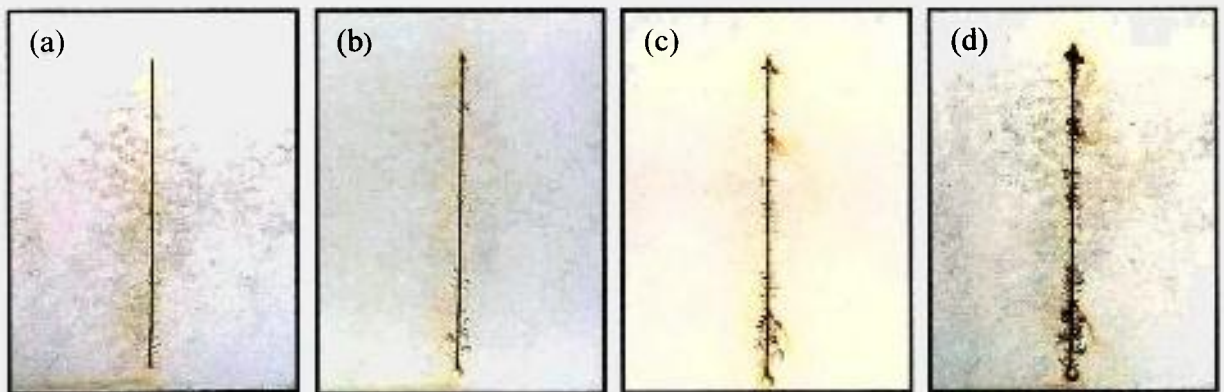


Figura 5.15 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 635, (b) 1.080, (c) 1.535 e (d) 2.000 horas de ensaio Prohchuva.

1,60 cm

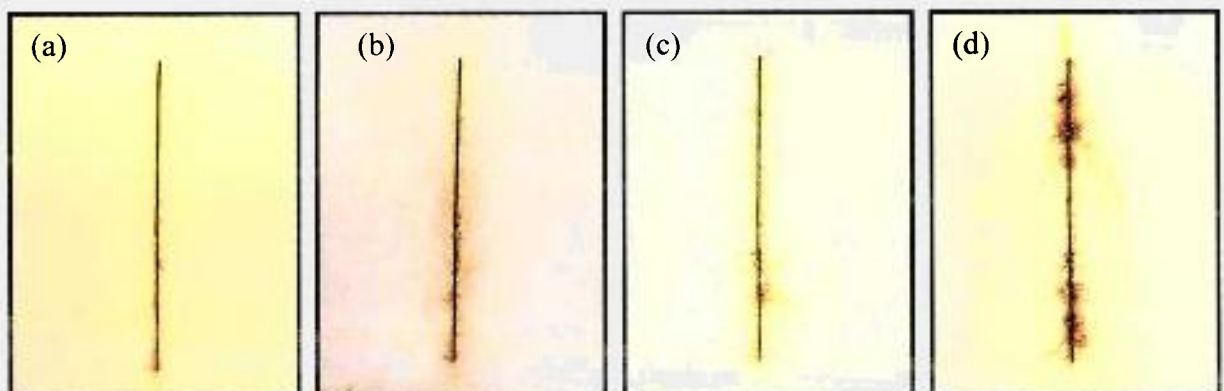


Figura 5.16 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON.

1,60 cm

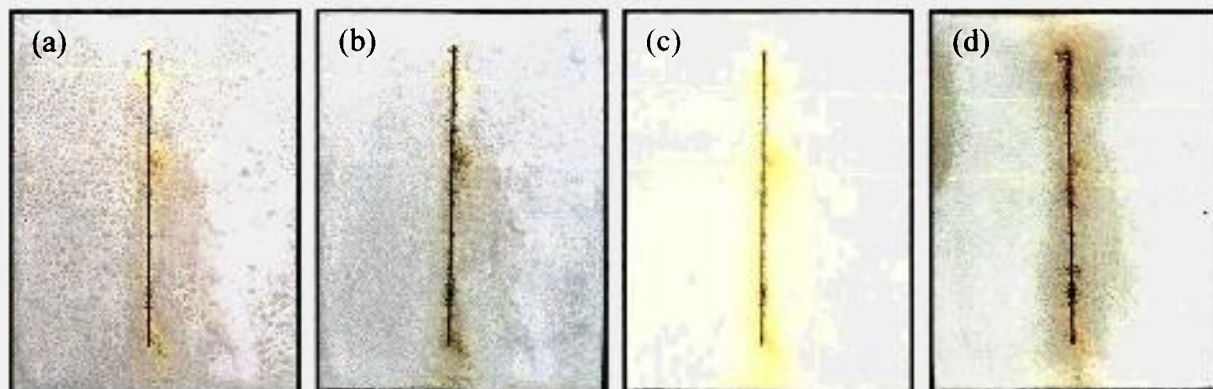


Figura 5.17 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON.

1,60 cm

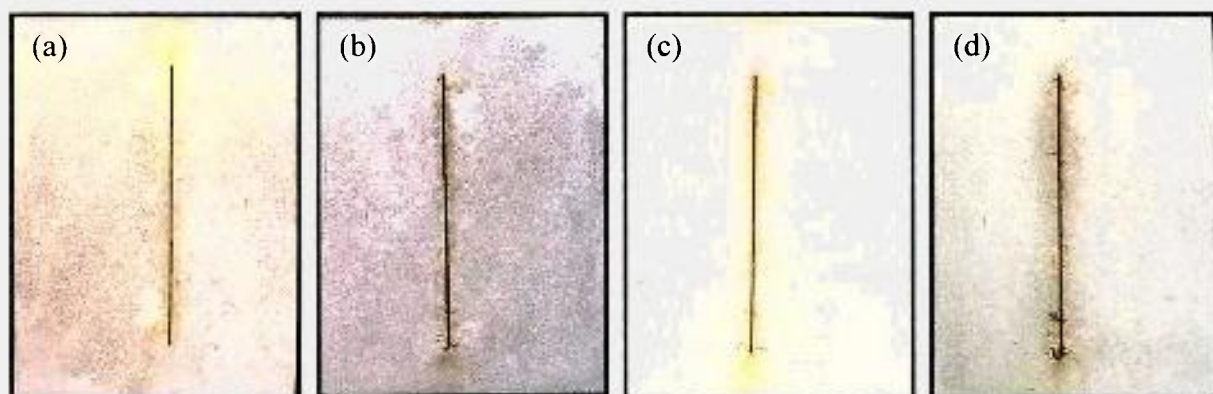


Figura 5.18 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON.

1,60 cm

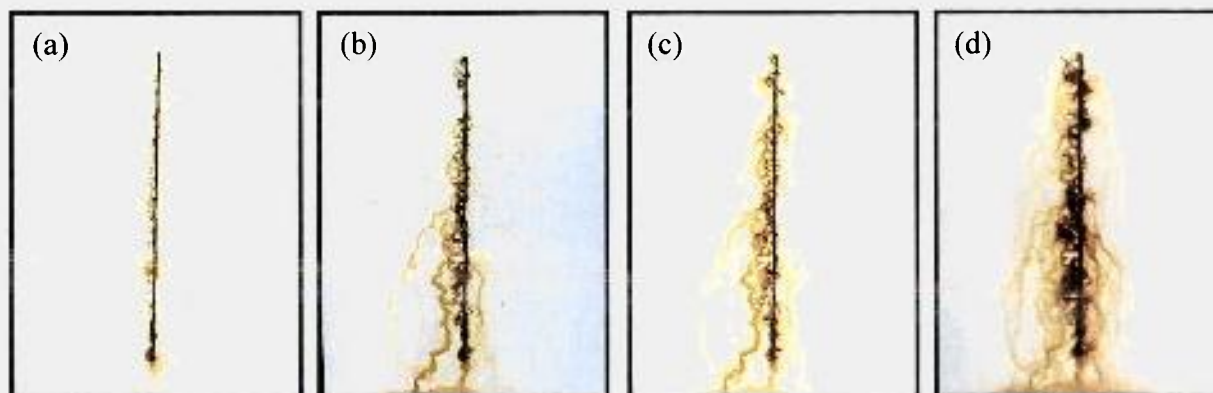


Figura 5.19 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON.

1,60 cm

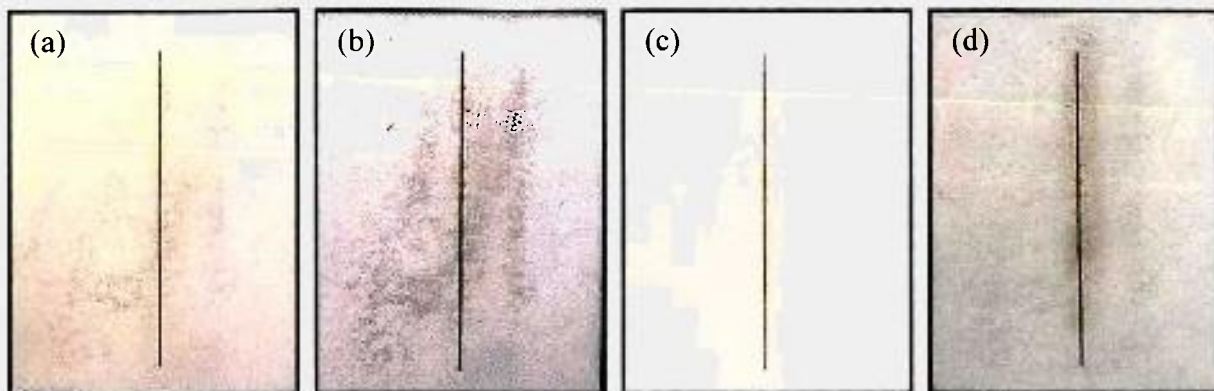


Figura 5.20 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 232 horas de Prohchuva e 188 horas de UVCON, (b) 371 horas de Prohchuva e 380 horas de UVCON, (c) 558 horas de Prohchuva e 521 horas de UVCON e (d) 1.000 horas de Prohchuva e 1.000 horas de UVCON.

1,60 cm

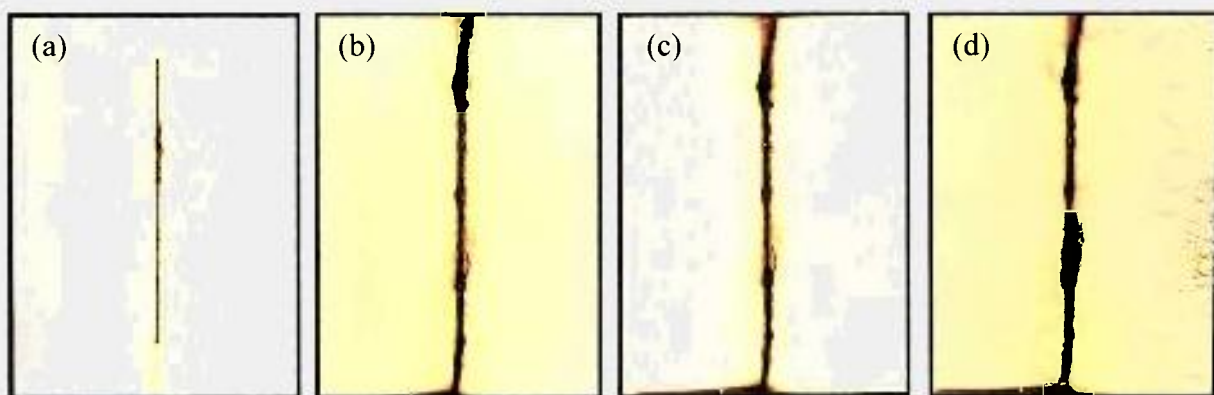


Figura 5.21 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117).

1,60 cm

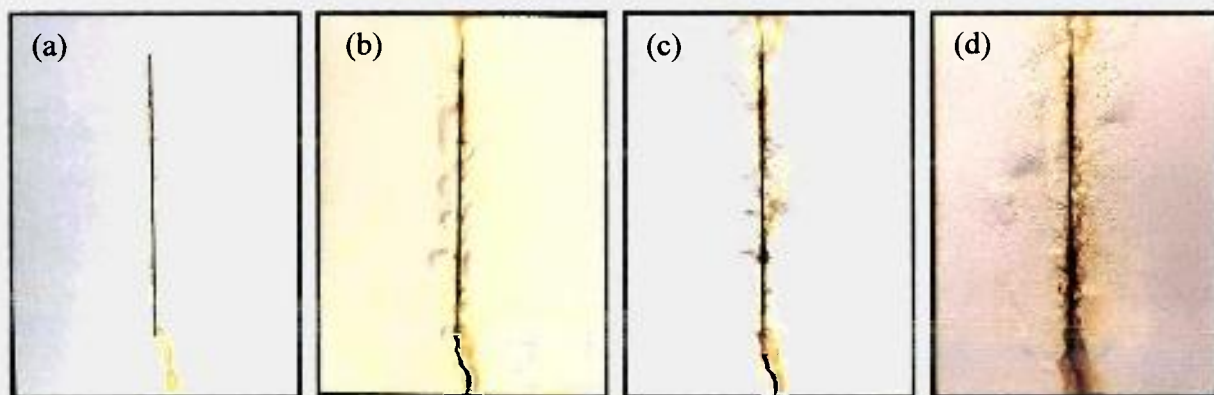


Figura 5.22 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117).

1,60 cm

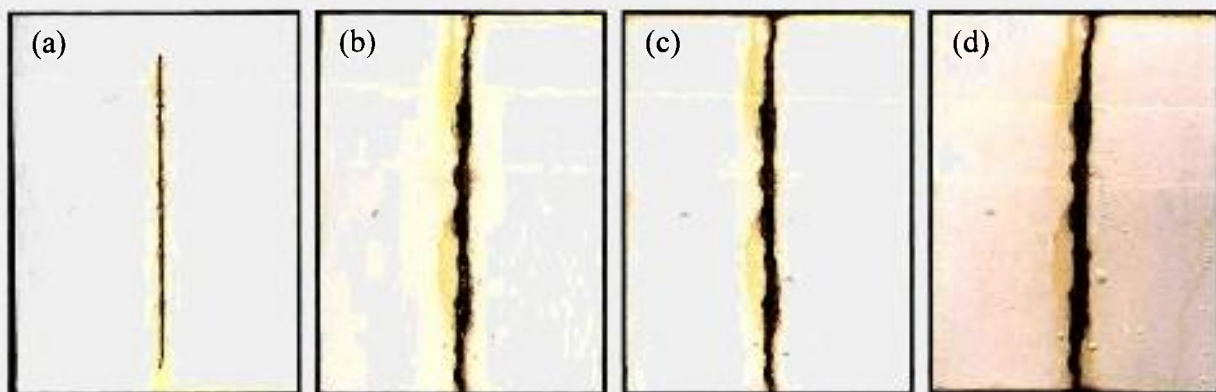


Figura 5.23 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117).

1,60 cm

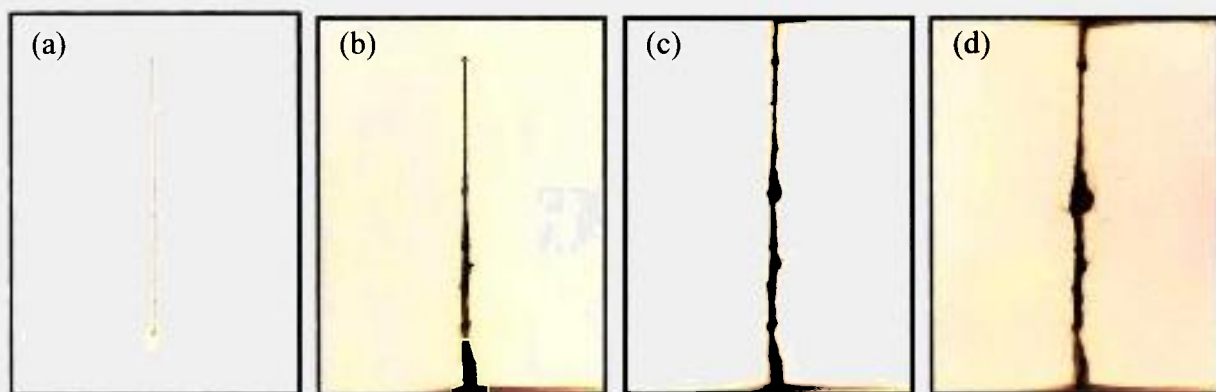


Figura 5.24 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117).

1,60 cm

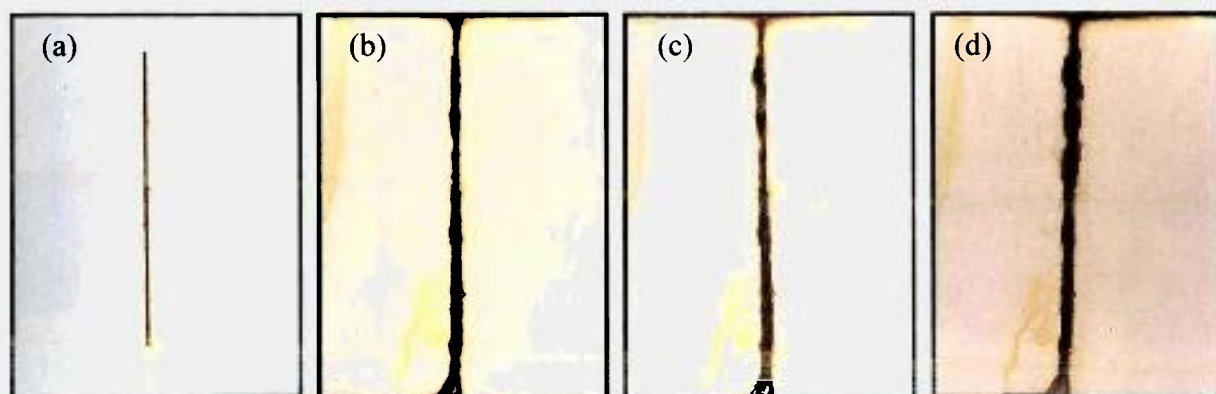
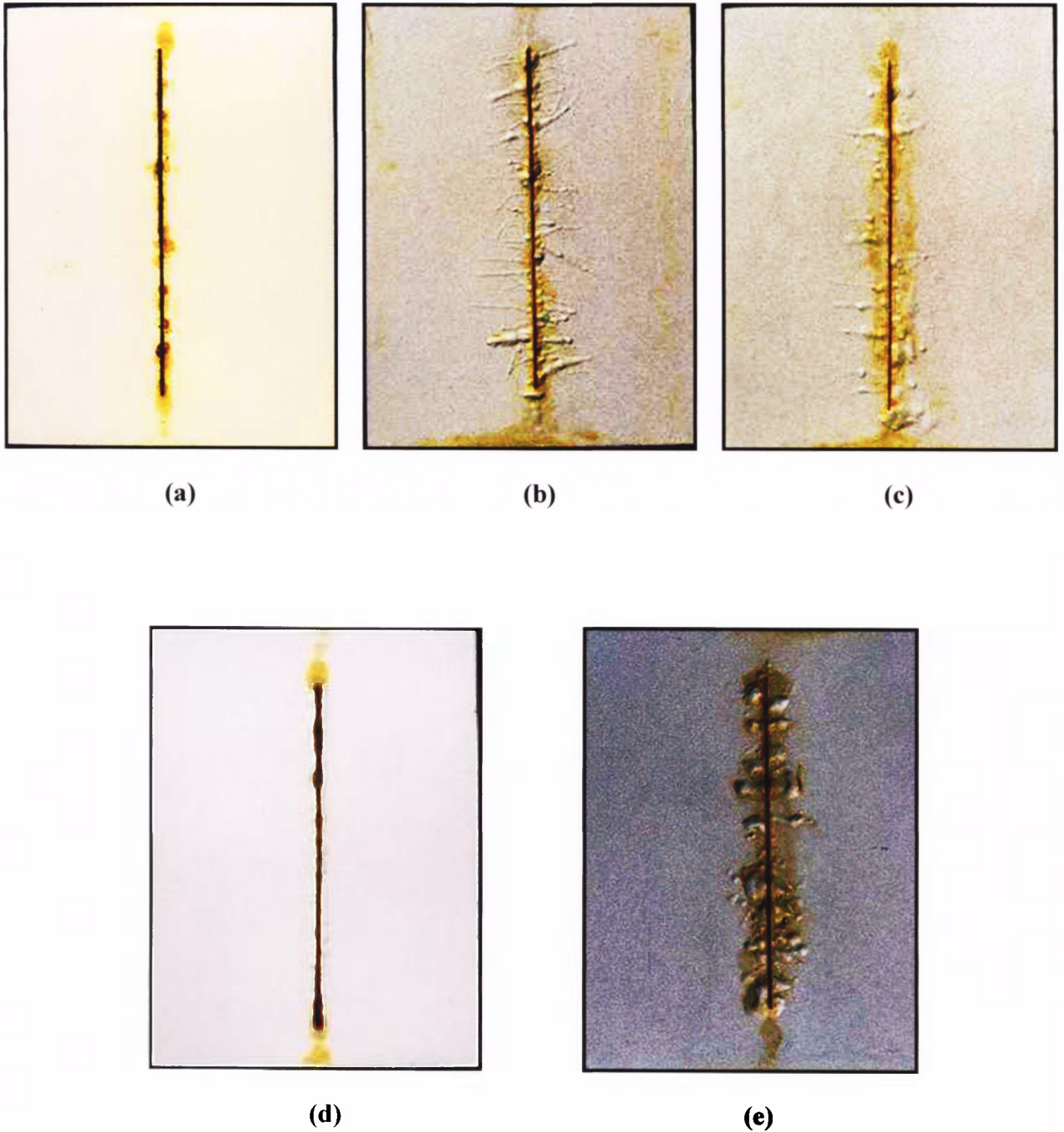


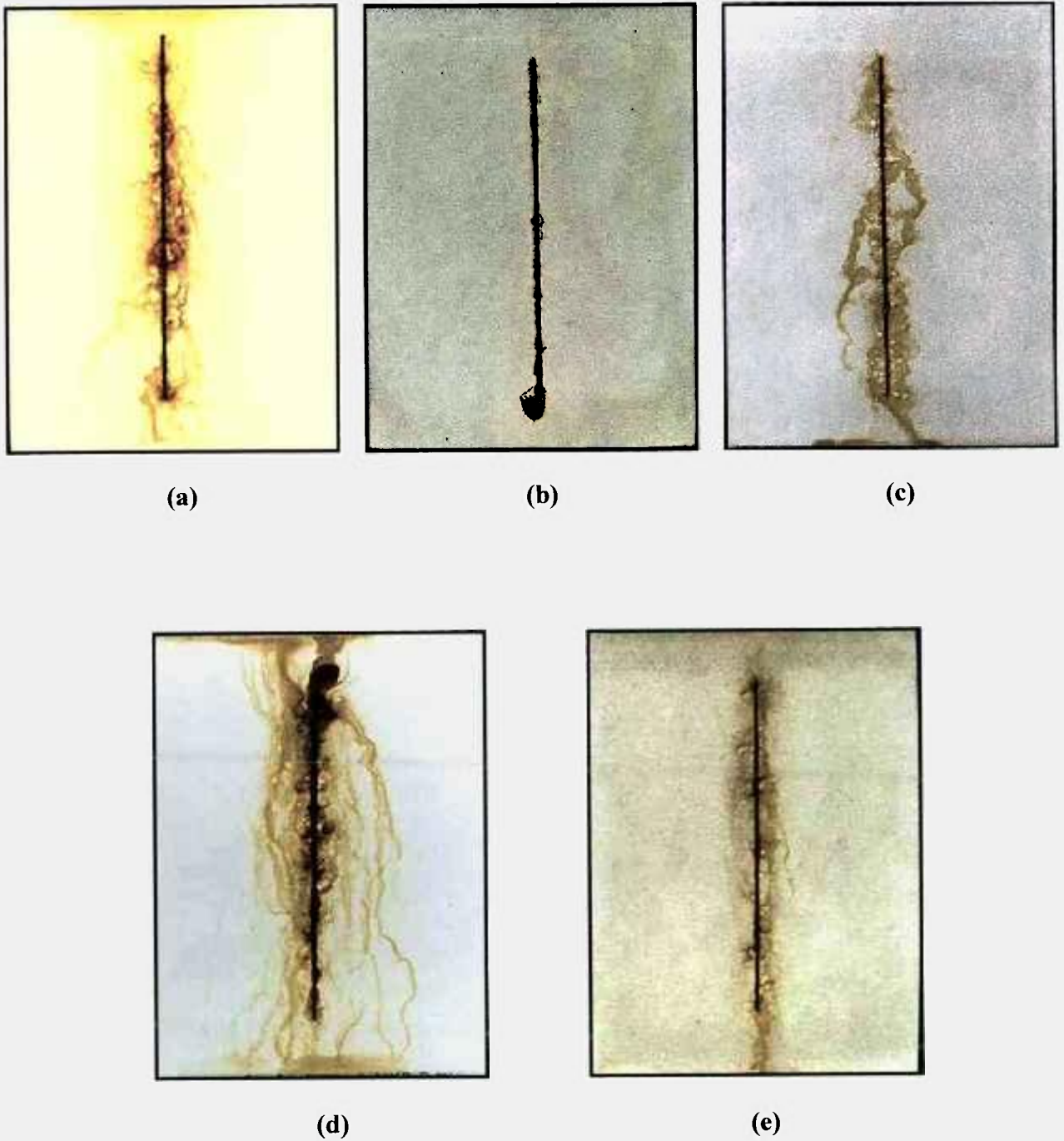
Figura 5.25 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 164, (b) 832, (c) 1.000 e (d) 1.300 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117).

1,60 cm



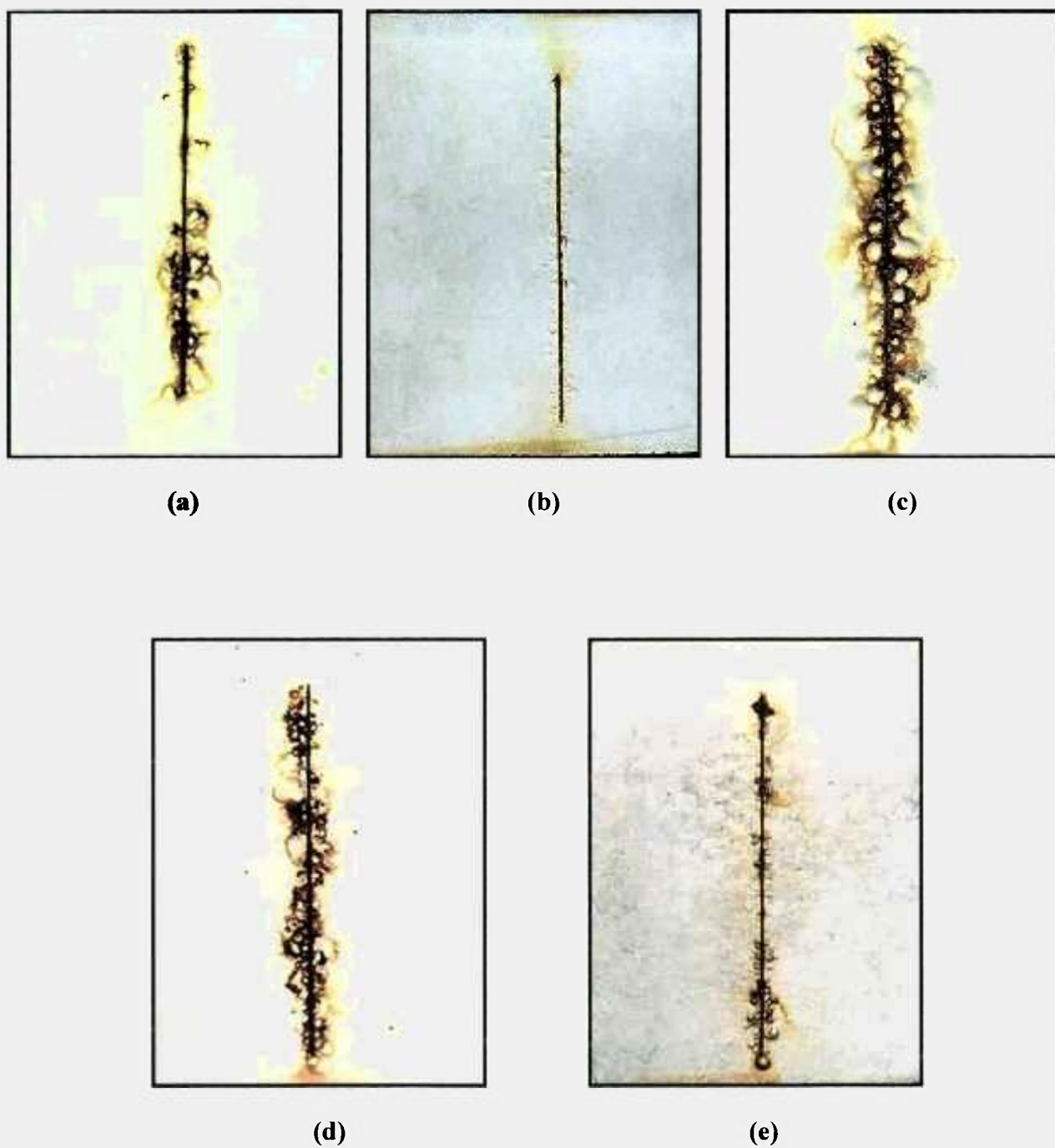
1,15 cm

Figura 5.26 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 2.000 horas de ensaio Prohesion.



1,15 cm

Figura 5.27 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 1.000 horas de ensaio Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON.



1,15 cm

Figura 5.28 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 2.000 horas de ensaio Prohchuva.

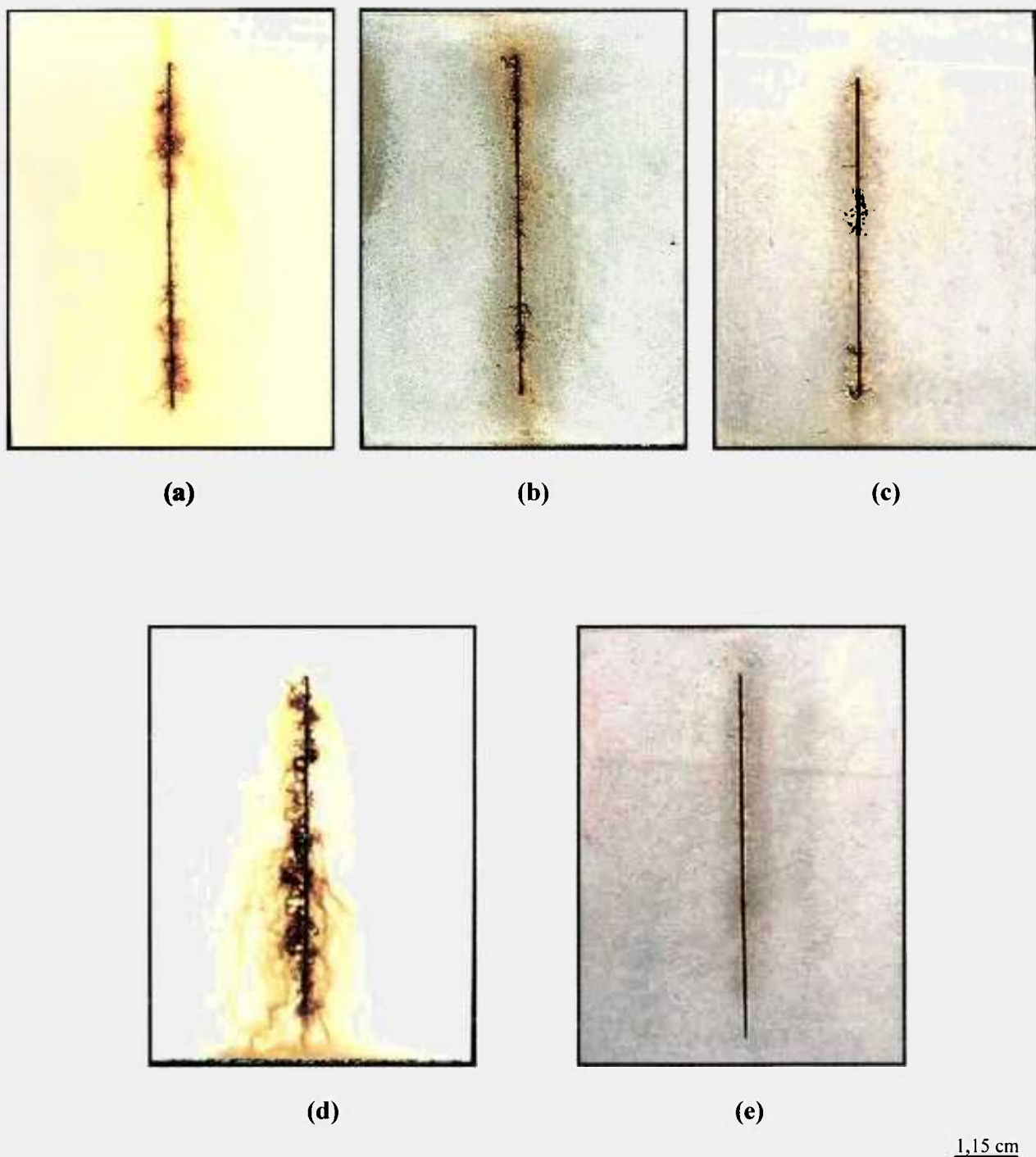
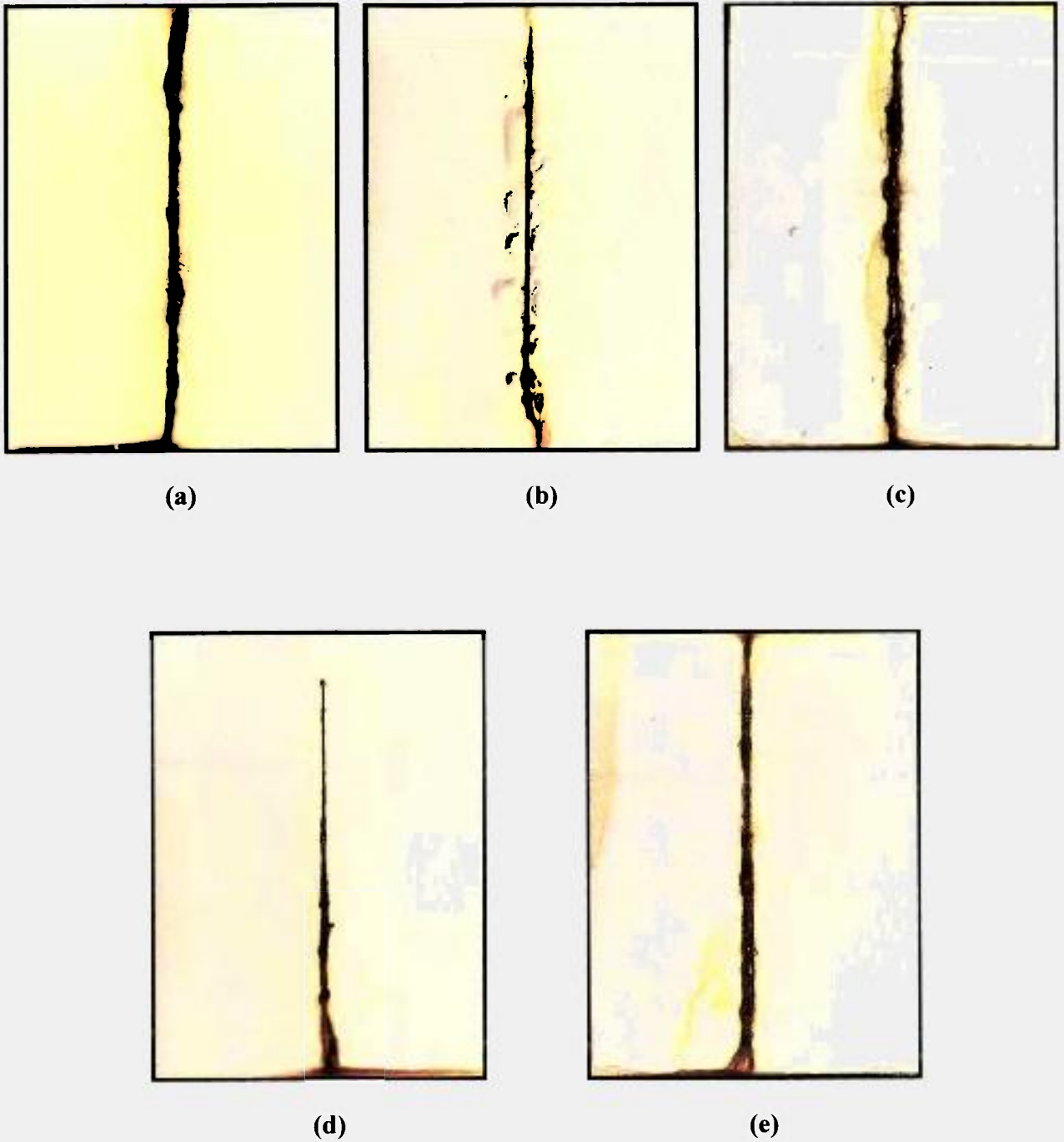
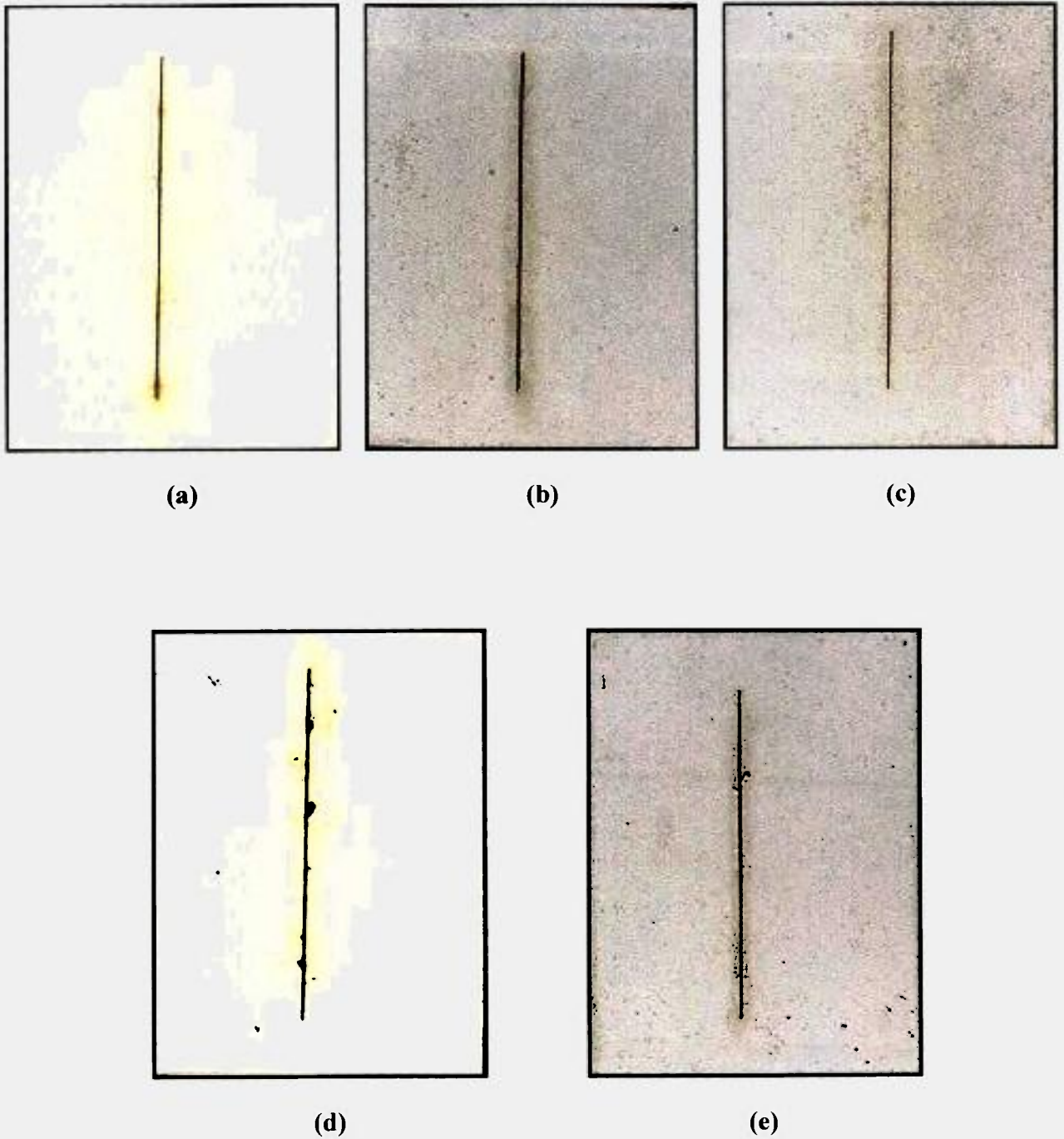


Figura 5.29 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 1.000 horas de ensaio Prochuva alternadas com 1.000 horas de UVCON.



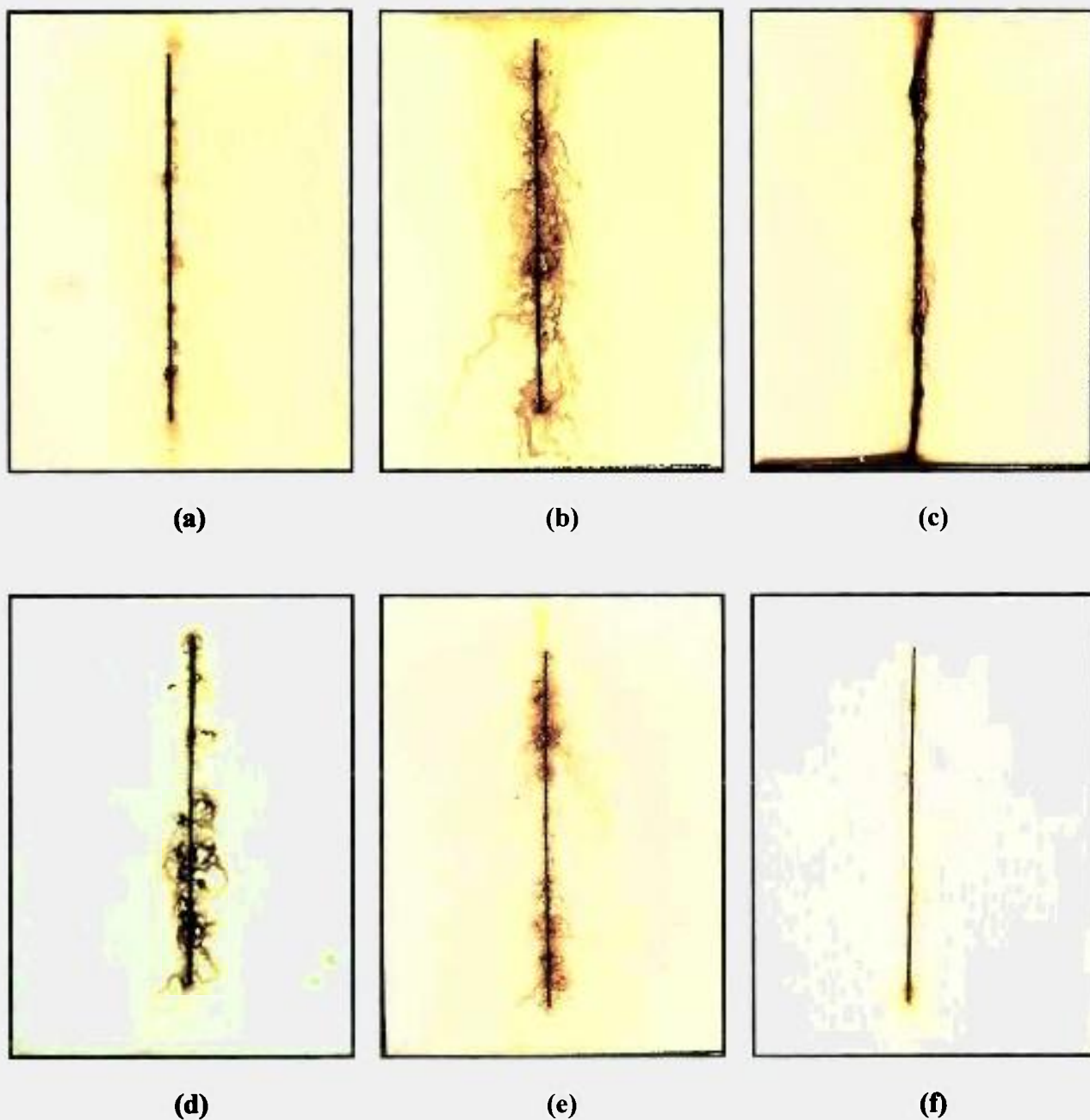
1.15 cm

Figura 5.30 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 832 horas de ensaio Névoa Salina (ASTM B-117).



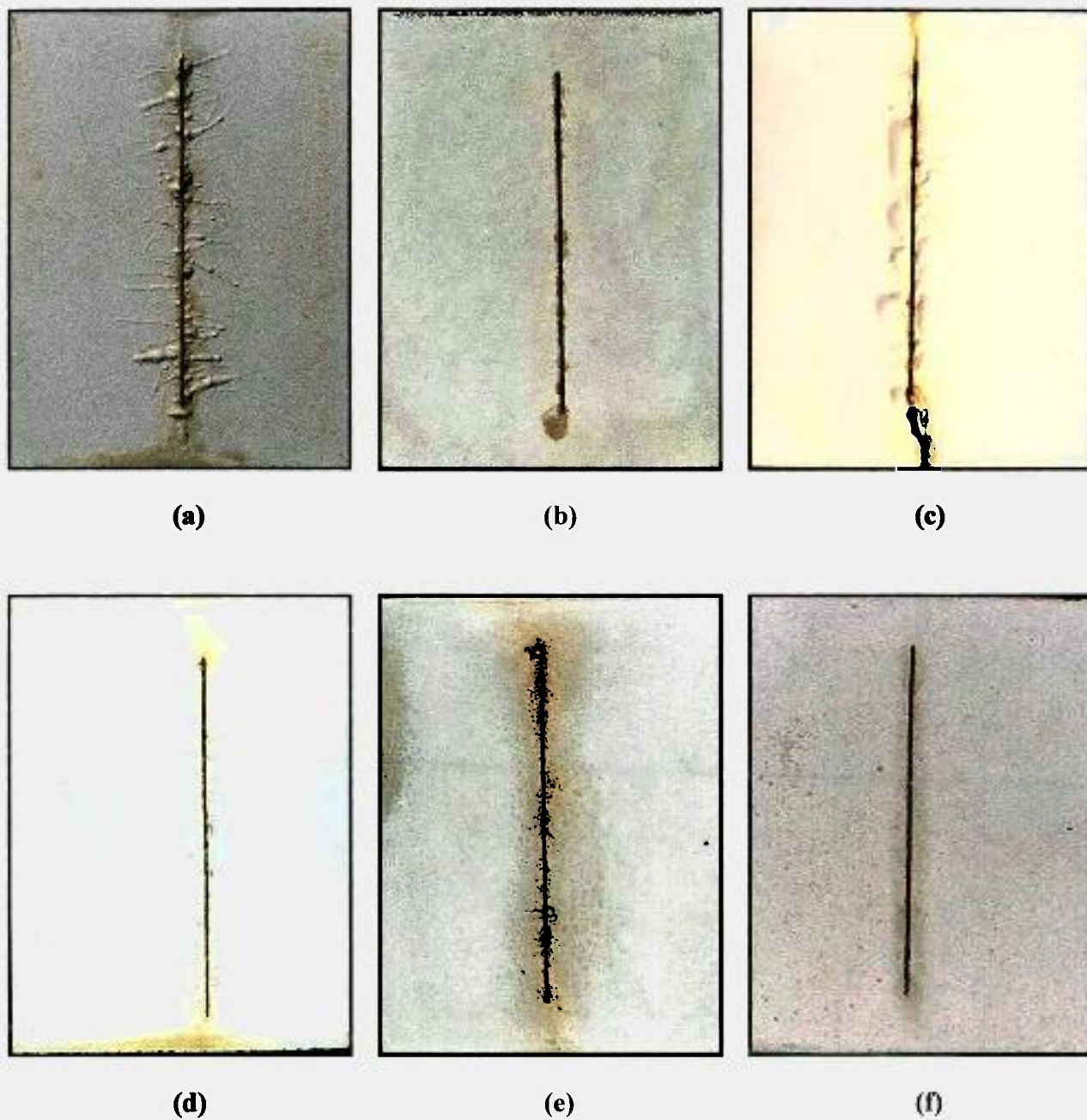
1,15 cm

Figura 5.31 – Corpos-de-prova dos sistemas: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 após 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural.



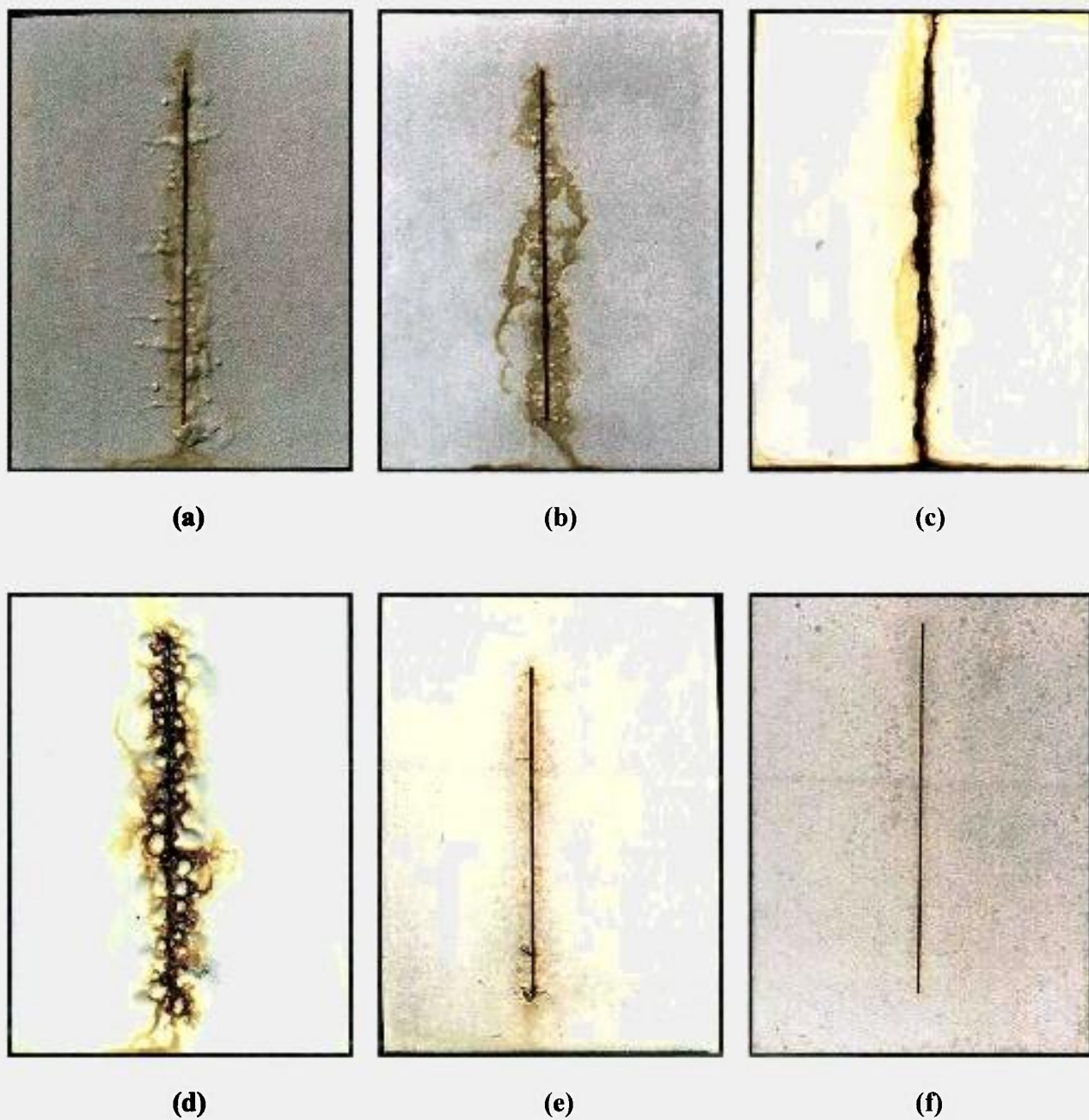
1,15 cm

Figura 5.32 – Corpos-de-prova do sistema 1 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prochuva, (e) 1.000 horas de Prochuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural.



1,15 cm

Figura 5.33 – Corpos-de-prova do sistema 2 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prochuva, (e) 1.000 horas de Prochuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural.



1,15 cm

Figura 5.34 – Corpos-de-prova do sistema 3 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prochuva, (e) 1.000 horas de Prochuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural.

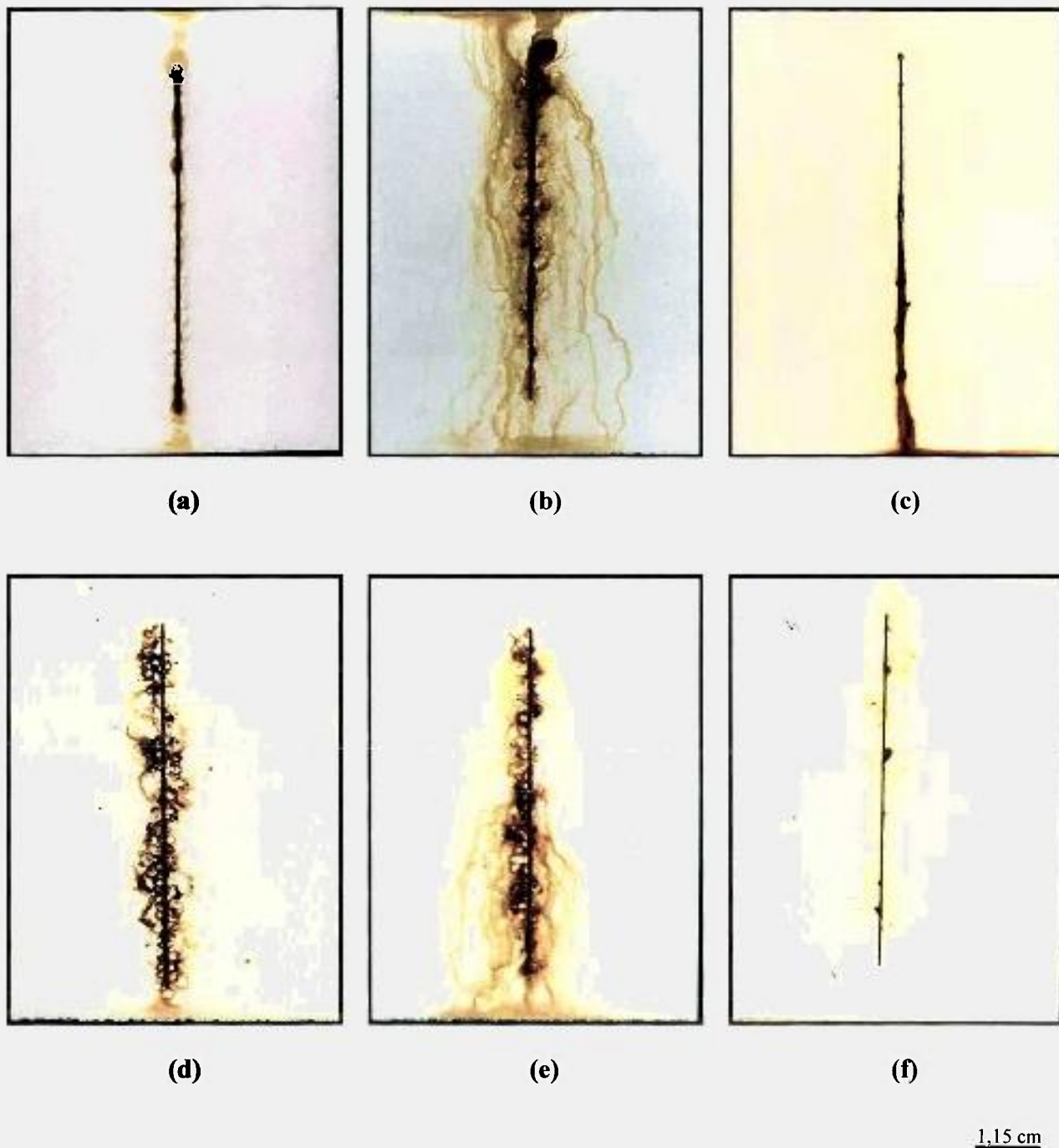


Figura 5.35 – Corpos-de-prova do sistema 4 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prochuva, (e) 1.000 horas de Prochuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural.

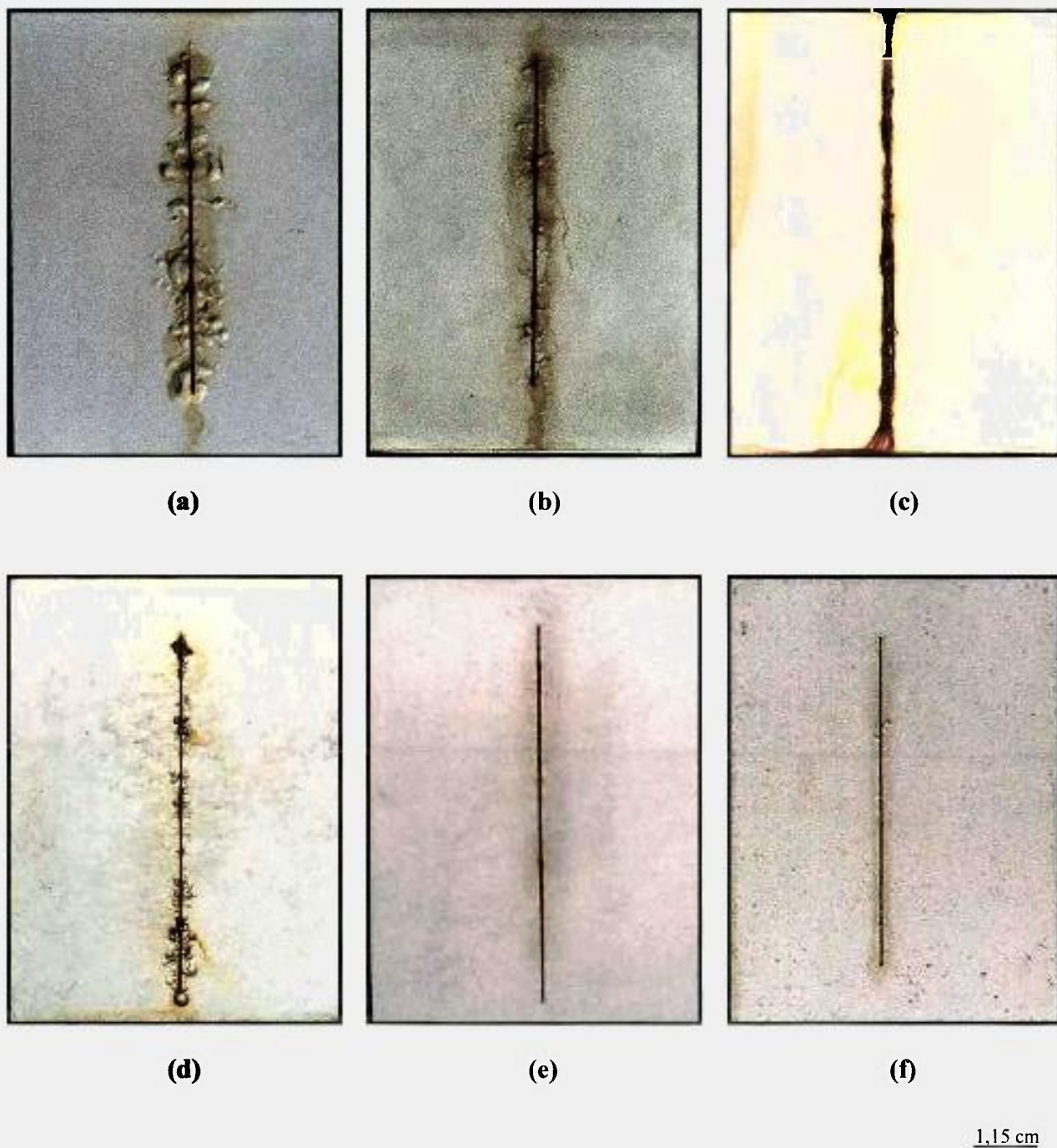


Figura 5.36 – Corpos-de-prova do sistema 5 após: (a) 2.000 horas de Prohesion, (b) 1.000 horas de Prohesion alternadas com 1.000 horas de UVCON, (c) 832 horas de ASTM B-117, (d) 2.000 horas de Prochuva, (e) 1.000 horas de Prochuva alternadas com 1.000 horas de UVCON e (f) 2 anos e meio de exposição ao intemperismo natural.

5.2 MODOS DE DEGRADAÇÃO - Observação Visual

5.2.1 Ensaio de Exposição ao Intemperismo Natural

Pode-se notar que após 2 anos e 6 meses de exposição ao intemperismo climático, (Figura 5.31) a degradação nos corpos-de-prova, dos cinco sistemas de revestimento testados, não foi severa. A pouca deterioração dos revestimentos, pode ser atribuída à baixa agressividade da atmosfera de exposição.

Sistema 1 - observou-se nos corpos-de-prova deste sistema a formação de pequenas bolhas, próximas à incisão. Notou-se também a presença de uma quantidade muito pequena de produtos de corrosão, que permaneceram aderentes à incisão.

Sistemas 2 e 3 – não se observou bolhas nos corpos-de-prova destes dois sistemas, os quais mostraram-se bastante resistentes, até o momento, à atmosfera de exposição.

Sistemas 4 e 5 - ocorreu a formação de bolhas próximo a incisão. Estas se apresentaram em maior quantidade e tamanho nos corpos-de-prova do sistema 4. Ainda no sistema 4, notou-se também a existência de delaminação do revestimento na região da incisão.

5.2.2 Ensaio Prohesion - ASTM G-85-98 anexo A5[2]

Sistema 1 - os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão que permaneceram aderentes às incisões, sob o revestimento. Ocorreu formação de pequenas bolhas, em baixa frequência, na região da incisão. O sistema apresentou boa resistência aos fatores agressivos do ensaio. A Figura 5.1 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 2 - os corpos-de-prova, ao final do ensaio, mostraram a formação de bolhas, em maior frequência e tamanho do que nos sistemas 1 e 4. Ocorreu a formação de corrosão filiforme, que se iniciou na incisão e se propagou em direções aleatórias sob o revestimento. Houve formação de produtos de corrosão que ficaram aderentes em alguns pontos da incisão. Entretanto, observou-se também produto de corrosão solúvel.

Os sistemas 2, 3 e 5 apresentaram uma maior corrosão sob o revestimento do que os sistemas 1 e 4. A Figura 5.2 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 3 - este sistema de revestimento, assim como o sistema 2, também apresentou corrosão filiforme e formação de bolhas junto à incisão. Observou-se a presença de produtos de corrosão solúveis, que escoaram manchando a superfície do revestimento porém, nota-se também produtos de corrosão aderentes. A Figura 5.3 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 4 - o tipo de degradação dos corpos-de-prova deste sistema de revestimento foi similar ao sistema 1. Observou-se a formação de pequenas bolhas e produtos de corrosão que permaneceram aderentes sob o revestimento, na região da incisão. O revestimento mostrou-se bastante resistente aos fatores agressivos do ensaio. A Figura 5.4 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 5 - nos corpos-de-prova deste sistema, ocorreu a formação de grande quantidade de bolhas, na região da incisão. Os produtos de corrosão ficaram, em sua grande maioria, aprisionados nestas bolhas. A Figura 5.5 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

5.2.3 Ensaio Prohesion alternado com UVCON – Prohesion/UVCON

Sistema 1 - os corpos-de-prova deste sistema de revestimento apresentaram, ao final do ensaio cíclico, formação de pequenas bolhas em grande quantidade próximas à incisão. Ocorreu a formação de grande quantidade de produtos de corrosão, não aderentes, de cor marrom, que escoaram manchando a superfície do corpo-de-prova. A Figura 5.6 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 2 - este sistema de revestimento apresentou alta resistência à atmosfera agressiva do ensaio. Praticamente não ocorreu empoamento e a quantidade de produtos de corrosão formada foi bastante pequena, ficando aderente à incisão. Após a remoção do revestimento verificou-se que a área corroida sob o revestimento foi

pequena. A Figura 5.7 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 3 - os corpos-de-prova deste sistema apresentaram formação de pequenas bolhas em menor frequência do que o sistema 1 e 4 e produto de corrosão pouco aderente. A Figura 5.8 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 4 – ao final do ensaio, observou-se a formação de produtos de corrosão solúveis que escoaram sob a superfície do corpo-de-prova. Observou-se a formação de bolhas na região da incisão em tamanho e frequência superiores aos demais sistemas. Verificou-se também que a extensão da área que sofreu corrosão sob o revestimento, foi maior que nos demais sistemas. A Figura 5.9 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 5 - este sistema mostrou desempenho, bastante parecido com os corpos-de-prova do sistema 3, com a formação de pequenas bolhas na região da incisão. A Figura 5.10 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

5.2.4 Ensaio de Chuva Ácida – Prohchuva

Sistema 1 - após 635 horas de ensaio, já se observava a formação de bolhas, próximas à região da incisão, e produtos de corrosão aderentes. Com o transcorrer do ensaio a quantidade de bolhas aumentou. O empolamento ocorreu somente em regiões próximas à incisão. Produtos de corrosão de cor marrom escuro ficaram retidos sob o revestimento. A Figura 5.11 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 2 – no início do ensaio observou-se um princípio de corrosão filiforme, entretanto, isso não progrediu. Ao final do ensaio observou-se pequenas bolhas, em baixa frequência, na região da incisão. Este sistema mostrou boa resistência aos fatores agressivos deste ensaio. A Figura 5.12 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 3 –ao final do ensaio observou-se uma grande quantidade de bolhas, com produtos de corrosão em seu interior, ao longo de toda a incisão Observou-se também grande quantidade de produtos de corrosão aderentes de cor marrom, próximo a essas

bolhas. Verificou-se, neste sistema, uma área corroída sob o revestimento bastante superior ao demais sistemas. A Figura 5.13 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 4 – assim como no sistema 3, este sistema também apresentou bolhas e produtos de corrosão aderentes na região da incisão. Entretanto, as bolhas se apresentaram em menor frequência em comparação ao sistema 3. A Figura 5.14 mostra a evolução de processo de degradação deste sistema.

Sistema 5 - observou-se a ocorrência de pequenas bolhas circunvizinhas à incisão, porém em menor quantidade do que para os sistemas 3 e 4, porém em ordem de grandeza próxima ao sistema 1. Pequena quantidade de produtos de corrosão de cor marrom escuro foi observada na região da incisão. A Figura 5.15 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

5.2.5 Ensaio de Chuva Ácida alternado com UVCON – Prohchuva/UVCON

Sistema 1 - formação de bolhas pequenas próximas à incisão e produtos de corrosão solúveis de cor marrom claro que escoaram sob o revestimento. Este sistema apresentou maior frequência de bolhas e maior enferrujamento de superfície em relação aos sistemas 2 e 3. A Figura 5.16 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistemas 2 e 3 - estes dois sistemas apresentaram desempenho de corrosão e modos de degradação similares, com formação de pequenas bolhas circunvizinhas à incisão. Ocorreu a formação de produtos de corrosão, em baixa quantidade, que ficaram aderentes próximos à incisão. As Figuras 5.17 e 5.18 mostram a evolução de degradação dos sistemas 2 e 3, respectivamente.

Sistema 4 – entre os cinco sistemas submetidos a este ensaio, o sistema 4 apresentou o pior desempenho. Ocorreu a formação de bolhas de maiores dimensões e em uma frequência significativa, próximo à incisão. A extensão de enferrujamento e área corroída sob o revestimento também foram superior comparada com os demais sistemas. Formou-se grande quantidade de produtos de corrosão solúveis, de cor

marrom claro, que escoaram manchando a superfície do corpo-de-prova. A Figura 5.19 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 5 – os corpos-de-prova deste sistema apresentaram um excelente desempenho neste ensaio, permanecendo quase que intactos após a conclusão do ensaio. Praticamente não se observou a formação de bolhas. A Figura 5.20 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

5.2.6 Ensaio de Névoa Salina – ASTM B-117

O ensaio de névoa salina teve uma duração de 1.300 horas. Todavia, para realizar as avaliações e comparações foram utilizados registros fotográficos dos corpos-de-prova com 832 horas de ensaio, pois a partir dessa duração de ensaio, a degradação do revestimento foi severa, o que não permitia uma boa distinção entre um sistema e outro.

Sistema 1 - formação de produtos de corrosão de cor marrom escuro e preta que permaneceram aderentes em toda região da incisão. Os sistemas 1, 4 e 5 apresentaram comportamento, em relação a tamanho e frequência de bolhas, similares. A partir de 832 horas de ensaio observou-se a formação de bolhas e a superfície já estava delaminada, apresentando perda de aderência. A Figura 5.21 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 2 – neste sistema, após 832 horas de ensaio, os corpos-de-prova mostraram grande quantidade de bolhas, por toda a superfície, demonstrando ser um sistema bastante frágil à atmosfera agressiva deste ensaio. Ao final de 1.300 horas de ensaio, a aderência do revestimento era praticamente nula. A Figura 5.22 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 3 – este sistema apresentou grande quantidade de produtos de corrosão de cor marrom escuro e preta circunvizinhos à incisão. Observou-se, com 832 horas de ensaio, o aparecimento de bolhas em regiões afastadas da incisão. Na avaliação da corrosão sob o revestimento apresentou desempenho ligeiramente superior ao sistema 2 e 5. A Figura 5.23 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 4 – este sistema demonstrou ser mais resistente, que os demais, à atmosfera agressiva do ensaio, após 832 horas de ensaio. A pouca quantidade de produto de corrosão formada, escorreu sob a superfície do corpo-de-prova. Ao final do ensaio, o revestimento ainda apresentava alguma aderência, assim como os sistemas 3 e 5. A verificação de corrosão sob o revestimento apresentou área corroída menor que os outros sistemas. A Figura 5.24 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

Sistema 5 – observou-se a formação de produtos de corrosão de cor marrom escura e preta, ao longo da incisão. Após a conclusão do ensaio, este sistema ainda mostrou alguma aderência. A Figura 5.25 mostra a evolução do processo de degradação deste sistema.

5.3 AVALIAÇÃO DOS MODOS DE DEGRADAÇÃO

A degradação dos sistemas de revestimento expostos aos ensaios, descritos no item 4.5, foi avaliada por um método adaptado das normas ASTM D-610[3], ASTM D-714[4], ASTM D-1654[5] e ASTM D-3359[6]. Com este método foi possível avaliar as seguintes características:

(a) - Extensão de enferrujamento da superfície (“rust-through”)

Na norma ASTM D-610, o grau de enferrujamento é avaliado comparando corpos-de-prova, sem incisão, com padrões predefinidos que contêm regiões enferrujadas. A comparação fornece notas que variam de “9”, quando se tem apenas 0,03% da área total afetada pelo enferrujamento, até a nota “1”, quando se tem 50% da área total afetada pelo enferrujamento. Entretanto, na adaptação da norma ASTM D-610, que foi utilizada nesse trabalho, o grau de enferrujamento da superfície foi avaliado através da observação do enferrujamento da superfície próxima a incisão vertical. Adotou-se a escala de “0” a “10” para quantificar esse enferrujamento. A nota “0” significa que aproximadamente 100% da região ao redor da incisão se encontra danificada, e a nota “10”, que menos do que 0,01% da região ao redor da incisão está afetada.

(b) - Grau de empolamento (“blistering”)

Na norma ASTM D-714, o grau de empolamento é avaliado comparando corpos-de-prova sem incisão, com padrões fotográficos que permitem quantificar o tamanho e a frequência de bolhas. O tamanho das bolhas recebe notas que assumem os valores: “10”, “8”, “6”, “4” e “2”. A nota “10” significa que não há ocorrência de bolhas, “8” representa bolhas pequenas, “6”, “4” e “2” bolhas progressivamente maiores. Para a frequência de bolhas são atribuídos os conceitos, “D”(“dense”), “MD”(“medium dense”), “M”(“medium”) e “F”(“few”). “D” e “F” indicam alta e baixa frequência de bolhas, respectivamente, e MD e F indicam incidências intermediárias de bolhas, conforme os padrões fotográficos. Entretanto, na adaptação da norma ASTM D-714, que foi utilizada nesse trabalho, a avaliação do grau de empolamento foi realizada nos corpos-de-prova com incisão vertical, e foram adotados os seguintes valores para

classificação do tamanho de bolhas: “10” para a não ocorrência de bolhas; “8” para pequenas bolhas; “6”, “4” e “2” para a ocorrência de bolhas progressivamente maiores. Para avaliação da frequência de bolhas, foram adotados os valores: “10”, “8”, “6” e “4”, que indicam a variação progressiva de menor para maior frequência.

(c) - Corrosão sob o revestimento (“undercutting”)

Na norma ASTM D-1654, a corrosão sob o revestimento é avaliada em corpos-de-prova com ou sem incisão. Para avaliação de corpos-de-prova com incisão, o revestimento que apresenta perda de aderência, ao longo da incisão, é removido utilizando ar comprimido ou um raspador mecânico. A região afetada, ao redor da incisão, é medida e atribuem-se notas que variam de “10”, quando praticamente não ocorreu corrosão, até “0”, quando mais de 16 mm da região ao redor da incisão está corroída. Para corpos-de-prova sem incisão, utiliza-se uma grade quadriculada, sendo possível quantificar em valores percentuais a área afetada, atribuindo-se nota “10”, quando não ocorrer falhas, e nota “0”, quando 75% da área observada encontrar-se danificada. Entretanto, na adaptação da norma ASTM-1654, que foi utilizada nesse trabalho, a avaliação da corrosão sob o revestimento (“undercutting”) foi realizada nos corpos-de-prova que continham incisão vertical, após a remoção do revestimento, que estava delaminado nessa região. Para remover esse revestimento, utilizou fita adesiva. A quantificação da região afetada foi feita atribuindo notas que variaram de “0” a “10”, para o extremo inferior e superior, respectivamente.

(d) - Aderência do revestimento

Na norma ASTM 3359, a aderência é avaliada utilizando dois métodos distintos: (a) método A e (b) método B. O método A é aplicado para revestimentos com espessura superior a 125 μm . Este método classifica a aderência utilizando os valores “0A”, “1A”, “2A”, “3A”, “4A” e “5A” após a aplicação e remoção da fita adesiva sobre uma incisão, de aproximadamente 40 mm, em forma de “X”. O valor “0A” significa que houve remoção do revestimento além da incisão, e o valor “5A” indica que não houve remoção do revestimento. Os demais valores assumem posições intermediárias entre os extremos. O método B é utilizado para revestimentos com espessura até 125 μm . O ensaio é realizado com a aplicação e remoção de fita adesiva

sobre incisões paralelas que são feitas no revestimento, no sentido vertical e horizontal. O número e espaçamento entre estas incisões variam com a espessura do revestimento. O método B classifica a aderência através da atribuição de notas que assumem os valores “0”, “1”, “2”, “3”, “4” e “5”. Esses valores são obtidos comparando o corpo-de-prova com padrões fornecidos pela norma. Entretanto, na adaptação da norma ASTM D-3359, que foi utilizada nesse trabalho, a aderência foi verificada nos corpos-de-prova que não continham a incisão vertical. Para isso fez-se, nestes corpos-de-prova uma incisão em forma de “X” e, após a aplicação e remoção da fita adesiva, atribuiu-se notas entre 0 e 5, onde “5” indica que não ocorreu remoção do revestimento após aplicação da fita adesiva, e “0” quando houve remoção do revestimento além da área da incisão em forma de “X”.

A avaliação de cada característica nos corpos-de-prova, conforme descrito acima, forneceu uma nota. A soma destas notas produziu o índice de desempenho global do sistema. Este índice permitiu a classificação de desempenho, em ordem de proteção conferida ao substrato, dos sistemas de revestimentos.

Método similar a este, foi utilizado por Skerry e co-autores[67], e posteriormente relatado por Gary Gardner[40] ambos da Sherwin-Williams, os quais classificaram três sistemas de revestimentos (alquídico, látex e epóxi) que foram submetidos a ensaios acelerados e ensaios de intemperismo.

É importante salientar que a utilização deste método, para avaliação da degradação, foi feita com corpos-de-prova de diferentes sistemas que foram submetidos ao mesmo ensaio. Portanto, é um método relativo de avaliar o desempenho dos sistemas para um ensaio específico. Ao analisar uma característica, por exemplo, empolamento, compararam-se os corpos-de-prova dos cinco sistemas, que foram submetidos ao mesmo ensaio, antes de atribuir nota. A partir dessa comparação foi então atribuída a nota. Este mesmo conceito foi utilizado para as demais características.

As Tabelas 5.1 a 5.6 mostram os resultados das avaliações dos sistemas de revestimentos após a conclusão dos ensaios acelerados e de intemperismo.

Tabela 5.1 – Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Prohesion

| | Sistema 1 | Sistema 2 | Sistema 3 | Sistema 4 | Sistema 5 |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Empolamento - Tamanho | 8 | 6 | 6 | 8 | 4 |
| Empolamento - Frequência | 8 | 6 | 6 | 8 | 4 |
| Enferrujamento da superfície | 8 | 7 | 7 | 8 | 7 |
| Corrosão sob o revestimento | 8 | 6 | 6 | 8 | 6 |
| Aderência | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Índice Desempenho Global | 36 | 29 | 29 | 36 | 25 |

Tabela 5.2 – Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Prohesion +UVCON

| | Sistema 1 | Sistema 2 | Sistema 3 | Sistema 4 | Sistema 5 |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Empolamento - Tamanho | 8 | 10 | 8 | 6 | 8 |
| Empolamento - Frequência | 6 | 10 | 8 | 6 | 8 |
| Enferrujamento da superfície | 7 | 9 | 8 | 6 | 8 |
| Corrosão sob o revestimento | 6 | 8 | 7 | 5 | 7 |
| Aderência | 3 | 3 | 4 | 3 | 4 |
| Índice Desempenho Global | 30 | 40 | 35 | 26 | 35 |

Tabela 5.3 – Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Névoa Salina

| | Sistema 1 | Sistema 2 | Sistema 3 | Sistema 4 | Sistema 5 |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Empolamento - Tamanho | 8 | 4 | 6 | 8 | 8 |
| Empolamento - Frequência | 8 | 4 | 6 | 8 | 8 |
| Enferrujamento da superfície | 7 | 4 | 7 | 8 | 7 |
| Corrosão sob o revestimento | 7 | 4 | 6 | 7 | 5 |
| Aderência | 1 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| Índice Desempenho Global | 31 | 16 | 27 | 33 | 30 |

Tabela 5.4 – Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Prochuva

| | Sistema 1 | Sistema 2 | Sistema 3 | Sistema 4 | Sistema 5 |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Empolamento - Tamanho | 6 | 8 | 4 | 4 | 6 |
| Empolamento - Frequência | 6 | 8 | 4 | 6 | 8 |
| Enferrujamento da superfície | 7 | 9 | 5 | 6 | 8 |
| Corrosão sob o revestimento | 7 | 8 | 5 | 6 | 7 |
| Aderência | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| Índice Desempenho Global | 30 | 36 | 21 | 25 | 33 |

Tabela 5.5 – Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio Prohchuva + UVCON

| | Sistema 1 | Sistema 2 | Sistema 3 | Sistema 4 | Sistema 5 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Empolamento - Tamanho | 8 | 8 | 8 | 6 | 10 |
| Empolamento - Frequência | 6 | 8 | 8 | 6 | 10 |
| Enferrujamento da superfície | 7 | 8 | 8 | 5 | 9 |
| Corrosão sob o revestimento | 6 | 8 | 8 | 5 | 9 |
| Aderência | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| Índice Desempenho Global | 30 | 35 | 35 | 25 | 42 |

Tabela 5.6 – Avaliação dos sistemas de revestimento após o ensaio de Intemperismo Natural

| | Sistema 1 | Sistema 2 | Sistema 3 | Sistema 4 | Sistema 5 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Empolamento - Tamanho | 8 | 10 | 10 | 6 | 8 |
| Empolamento - Frequência | 8 | 10 | 10 | 6 | 8 |
| Enferrujamento da superfície | 8 | 9 | 9 | 7 | 8 |
| Corrosão sob o revestimento | 9 | 9 | 9 | 7 | 9 |
| Aderência | NE | NE | NE | NE | NE |
| Índice Desempenho Global | 33 | 38 | 38 | 26 | 33 |

NE – Ensaio não executado

Através do índice de desempenho global obtido nas Tabelas 5.1 a 5.6, foi realizada a classificação de desempenho dos sistemas de revestimento para cada ensaio, aos quais eles foram submetidos. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7- Ordem de classificação de desempenho dos Sistemas de Revestimento após a conclusão dos ensaios

| Ensaio | Ordem de Classificação de Desempenho |
|-------------------------|---|
| Prohesion | Sistema 1 ≈ Sistema 4 > Sistema 2 ≈ Sistema 3 > Sistema 5 |
| Prohesion + UVCON | Sistema 2 > Sistema 3 ≈ Sistema 5 > Sistema 1 > Sistema 4 |
| Névoa Salina ASTM B-117 | Sistema 4 > Sistema 1 > Sistema 5 > Sistema 3 > Sistema 2 |
| Prohchuva | Sistema 2 > Sistema 5 > Sistema 1 > Sistema 4 > Sistema 3 |
| Prohchuva + UVCON | Sistema 5 > Sistema 3 ≈ Sistema 2 > Sistema 1 > Sistema 4 |
| Intemperismo Natural | Sistema 2 ≈ Sistema 3 > Sistema 5 ≈ Sistema 1 > Sistema 4 |
| Intemperismo[7] | Sistema 2 > Sistema 3 ≈ Sistema 1 > Sistema 5 > Sistema 4 |

6 DISCUSSÃO

O desenvolvimento de corrosão nos corpos-de-prova e a degradação do revestimento foram acompanhados por inspeção visual e registro fotográfico. A aderência dos revestimentos, após a conclusão do ensaio, também foi medida, e está apresentada nas Tabelas 5.1 a 5.6. Nos corpos-de-prova submetidos ao ensaio de intemperismo, a avaliação da corrosão sob o revestimento foi realizada sem a aplicação da fita adesiva, e o ensaio de aderência não foi executado, pois implicaria em destruir os corpos-de-prova.

Os modos de degradação e desempenho das vários corpos-de-prova foram comparados e avaliados, utilizando o método descrito no item 5.3. A classificação obtida, para os diversos ensaios executados, está mostrada na Tabela 5.7. Nessa tabela, a última linha mostra a classificação obtida da literatura, para exposição em atmosfera industrial, de corpos-de-prova similares, realizada por outros autores[7], que avaliaram o desempenho destes mesmos sistemas de revestimento expostos ao intemperismo.

A pior correlação entre o ensaio acelerado e a exposição atmosférica, foi obtida no ensaio de névoa salina (ASTM B-117), considerando que os corpos-de-prova dos sistemas 4 e 2 mostraram o pior e o melhor desempenho, respectivamente na exposição ao intemperismo natural, enquanto que no ensaio de névoa salina apresentaram classificação inversa. Além disso, os corpos-de-prova expostos ao ensaio de névoa salina apresentaram uma corrosão bem mais severa comparativamente com os corpos-de-prova expostos aos outros ensaios adotados. Observou-se que próximo a 1.000 horas de ensaio, a degradação e a perda de aderência dos sistemas de revestimentos eram quase completas. Empolamento foi observado nos corpos-de-prova expostos ao ensaio de névoa salina, tanto nos corpos-de-prova com incisões, como nos corpos-de-prova sem incisões. A aderência do revestimento foi seriamente reduzida devido ao empolamento. O revestimento nas regiões próximas às incisões ficou facilmente removível após a conclusão do ensaio. Estas observações mostram a extrema severidade do ensaio de névoa salina. A alta concentração de cloreto diminui a

eficiência que pigmentos inibidores apresentariam em atmosferas com menor concentração de cloreto[33].

A classificação fornecida pelo ensaio Prohesion também mostrou baixa correlação, com a classificação obtida pela exposição atmosférica. Enquanto os corpos-de-prova do sistema 4 mostraram um bom desempenho no ensaio Prohesion, este foi o sistema pior classificado no ensaio atmosférico. Ocorreu empolamento próximo às incisões e formação de uma grande quantidade de produtos de corrosão solúveis. Corrosão filiforme foi encontrada somente em corpos-de-prova expostos ao ensaio Prohesion (sistemas 2 e 3). Este tipo de corrosão é caracterizado por estreitos filamentos que se propagam em direções randômicas e usualmente se iniciam em defeitos dos revestimentos[68]. Uma célula de aeração diferencial é o mecanismo desta forma de corrosão. As condições essenciais propostas para ocorrer a corrosão filiforme são umidade entre 75% e 95% à temperatura ambiente, permeabilidade da água estimulada por impurezas e defeitos no revestimento[39]. Todas estas condições foram encontradas nos corpos-de-prova expostos ao ensaio Prohesion.

O ensaio Prochuva não reproduziu totalmente os resultados obtidos com o ensaio de intemperismo. Entretanto, os sistema 1 e 2 apresentaram praticamente as mesmas posições nas classificações realizadas com estes dois tipos de ensaios.

O ensaio que utilizou solução que simula a chuva da cidade de São Paulo, Prochuva alternado com UVCON mostrou resultados que estão próximos dos resultados obtidos com exposição ao intemperismo natural. Observou-se que apenas o sistema 5 encontra-se deslocado na classificação dos sistemas, realizada pelos dois tipos de ensaios. Os sistemas 2 e 3 obtiveram pontuações iguais, tanto no ensaio de intemperismo como no ensaio cíclico. Os sistemas 1 e 4 foram os que apresentaram os piores desempenhos e estão localizados nas mesmas posições, nos dois tipos de ensaios.

A melhor correlação entre ensaio acelerado e a exposição atmosférica foi observada com o ensaio combinado, Prohesion alternado com UVCON. Corpos-de-prova dos sistemas de revestimento apresentaram praticamente a mesma classificação de desempenho para os dois tipos de ensaios: Prohesion alternado com UVCON e

exposição atmosférica. Estes resultados mostraram que a incorporação dos efeitos da radiação UV, ciclagem entre períodos úmidos e secos, e espécies agressivas encontradas na atmosfera, tais como amônia e sulfato, nos ensaios acelerados demonstraram ser essenciais para aproximar os resultados obtidos com ensaios acelerados dos resultados obtidos pela exposição ao intemperismo natural. A combinação de todos estes fatores simula melhor o meio de exposição encontrado pelo revestimento quando submetido ao intemperismo.

As espessuras médias dos vários sistemas de revestimento apresentaram diferenças significativas. Devido a isso, comparou-se a classificação obtida pela ordem crescente de espessura com a classificação de desempenhos dos sistemas de revestimento, submetidos aos vários ensaios. Não se observou correlação entre o aumento de espessura e a classificação de desempenho dos sistemas.

O alto desempenho dos sistemas 2, 3 e 5 expostos ao ensaio combinado, Prohesion alternado com ensaio UVCON, parece estar associado com a tinta de acabamento (alumínio fenólico) que foi a mesma nos três sistemas. O melhor desempenho do sistema 2 deve, por sua vez, estar relacionado com a tinta de fundo (Pb_3O_4) em óleo vegetal. Zarcão em óleo vegetal é considerado um dos pigmentos mais eficientes para inibir a corrosão, devido a passivação que ele confere ao aço[7].

O sistema 4 apresentou nos ensaios Prohesion e Prohchuva alternados com UVCON e intemperismo, a pior classificação. O sistema 5, que difere do sistema 4 apenas na tinta de acabamento apresentou resultados bem superiores, provavelmente esta diferença possa ser atribuída às melhores características de proteção da tinta de alumínio fenólica em relação à tinta a base de resina acrílica.

Os efeitos da radiação ultravioleta, nos revestimentos, foram observados através das medições de brilho, realizadas antes e após a conclusão dos ensaios. O parâmetro utilizado para avaliar os efeitos da radiação UV foi a retenção de brilho, que é exatamente a variação percentual de brilho. A análise isolada do valor de brilho pode induzir a conclusões equivocadas, pois este valor pode variar significativamente em função de pequenas alterações durante o preparo dos corpos-de-prova. O cálculo da retenção de brilho permitiu distinguir os sistemas de revestimento mais suscetíveis a

ação deste tipo de radiação. A análise da Tabela 4.4 demonstra que o valor de retenção de brilho, nos corpos-de-prova submetidos aos ensaios com presença da radiação UV foi menor do que a retenção de brilho nos corpos-de-prova submetidos aos ensaios que não continham este fator agressivo. O sistema 4, em ambos os ensaios, Prohesion e Prohchuva alternados com UVCON, apresentou um maior valor de retenção de brilho, fato que pode estar associado à tinta de acabamento. Os sistemas 2, 3 e 5, apresentaram, nos dois ensaios, valores bastantes parecidos de retenção de brilho, resultado já esperado, pois estes três sistemas são constituídos pela mesma tinta de acabamento (alumínio fenólica).

No ensaio de intemperismo, observou-se, após 2 anos e 6 meses, uma certa uniformidade para os valores de retenção de brilho. Não existiu, após este período de ensaio, nenhum sistema que tenha se destacado.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÕES

- A classificação dos corpos-de-prova revestidos, quanto à resistência à corrosão, foi fortemente dependente do tipo de ensaio acelerado utilizado. Esta larga variação dos modos de degradação é atribuída diretamente aos diferentes fatores agressivos de cada ensaio acelerado a que os corpos-de-prova foram submetidos.
- A pior correlação entre o ensaio acelerado e o ensaio de intemperismo foi obtida com o ensaio de névoa salina ASTM B-117. A classificação obtida com este ensaio foi inversa à classificação obtida com o ensaio de intemperismo. O ensaio ASTM B-117 demonstrou ser altamente agressivo, não reproduzindo os modos de degradação obtidos com ensaios de intemperismo. A alta severidade deste ensaio dificultou bastante a classificação dos sistemas.
- A classificação dos sistemas, obtida com o ensaio Prohesion, não apresentou boa correlação com a classificação fornecida pelo ensaio de intemperismo. Entretanto, observou-se a ocorrência de corrosão filiforme, que é um tipo de corrosão que pode ser observado em sistemas revestidos, expostos ao intemperismo.
- O ensaio Prochuva não reproduziu totalmente a classificação obtida com o ensaio de intemperismo.
- O ensaio Prochuva alternado com ciclos de exposição à radiação UV e condensação (UVCON) apresentou uma boa correlação com o ensaio de intemperismo.
- A melhor correlação entre a exposição atmosférica e a exposição ao ensaio acelerado foi obtida com o ensaio Prohesion alternado com ciclos de exposição ao UVCON. Obteve-se a mesma classificação dos sistemas com este ensaio e com o ensaio de intemperismo. Com isso pode-se afirmar que a incorporação de radiação ultravioleta alternada com ciclos de secagem e umidificação e a presença de

espécies agressivas existentes na atmosfera provaram ser essenciais para simular e aproximar os resultados obtidos com ensaios acelerados aos resultados obtidos com ensaios de intemperismo.

- A classificação de desempenho dos sistemas de revestimentos, obtida pelo ensaio que apresentou a melhor correlação com o ensaio de intemperismo, foi: sistema 2 > sistema 3 \approx sistema 5 > sistema 1 > sistema 4. O desempenho superior do sistema 2 pode ser atribuído à presença do zarcão nas tintas de fundo e intermediária. Este pigmento é considerado um dos mais eficientes para inibir a corrosão. O pior desempenho do sistema 4 foi provavelmente devido a tinta de acabamento à base de resina acrílica, uma vez que esta é a única diferença entre este sistema e o sistema 5, o qual apresentou desempenho bem superior.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar a correlação entre ensaios acelerados com ensaios de intemperismo, adotando-se os ensaios acelerados que apresentaram a melhor analogia com ensaios de exposição externa, por meio da caracterização dos produtos de corrosão formados nos dois tipos de ensaios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Methods of Salt-Spray (Fog) Testing. March 29, 1973. (ASTM B-117). In: 1973 ANNUAL Book of ASTM Standards. v. 03.02. p. 1-12.
- [2]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing. April 10, 1998. (ASTM G 85-98). In: 1998 ANNUAL Book of ASTM Standards. v. 3.02. p. 1-6.
- [3]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces. October 25, 1985. (ASTM D-610-85). In: 1985 ANNUAL Book of ASTM Standards. v. 6.01. p. 64-66.
- [4]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. May 29, 1987. (ASTM D-714-87). In: 1987 ANNUAL Book of ASTM Standards. v. 6.01. p. 90-95.
- [5]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments. Nov. 26, 1979.(ASTM D-1654-79a). In: 1980 ANNUAL Book of ASTM Standards. v.6.01. p. 213-215.
- [6]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. Oct. 1978. (ASTM D 3359-78). In: 1979 ANNUAL Book of ASTM Standards.v.6.01. p. 703-707.
- [7]-RODRIGUES, V. L. K.; QUINTELA, J. P.; FRAGATA, F.L. Sistemas de pintura para revestimento externo de tanques de armazenamento. In: ABRACO 16º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 17 – 20 Setembro, 1991, Rio de Janeiro. Anais ... Rio de Janeiro: ABRACO, 1991, p. 455-467.
- [8]-SHERRY, B. S.; ALAVI, A.; LINDGREN, K. I. Environmental and electrochemical test methods for evaluation of protective organic coatings. *Journal of Coatings Technology*, v. 60, n. 765, p. 97-106, 1988.
- [9]-APPLEMAN, B. R. Cyclic accelerated testing: The prospects for improved coating performance evaluation. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v. 6, n. 11, p. 71-79, 1989.
- [10]-BOOCOCK, S. K. A report on SSPC programs to research performance evaluation methods. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v. 11, n. 10, p. 51-58, 1994.
- [11]-SHREIR, L. L. *Corrosion*. 3. ed. London,Boston: Newnes – Butterworths, v.2, 1976.

- [12]-GENTIL, V. *Corrosão/Vicente Gentil*. Rio de Janeiro, RJ: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, S.A, 3ª ed., 1996
- [13]-EVANS, U. R. *The corrosion and oxidation of metals*. London Edward Arnold, 1960.
- [14]-KAJIMOTO, Z. P.; ALMEIDA, L. N.; SIQUEIRA, F. J. S. *Corrosão Atmosférica de Metais no Estado de São Paulo*, IPT, Boletim 57, p.85, São Paulo, 1991.
- [15]-ALMEIDA, N. L.; PANOSSIAN, Z. *Corrosão Atmosférica 17 anos*, IPT, Boletim 2538, p. 130, São Paulo, 1999
- [16]-KENNY, E. D.; GRYNGLAS, M.; CLARO, Z. M. P. T.; PINTO, J. A. Q.; SILVA, M. K. ; SILVA, J. R. A.; KONISHI, R.; WANDERLEY, V. G.; CAVALCANTI, E. H.; MARCONDES, L.; PANOSSIAN, Z.; ABOUD, J. E.; ARAUJO, M. M.; FRAGATA, F. L.; ALMEIDA, M. J. B. S. Corrosão Atmosférica do Aço Patinável em Atmosferas Brasileiras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 1995, Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: ABRACO, 1995, v.1, p. 1-16.
- [17]-ATTWOOD, S. C. J. Corrosion and coatings. *Journal of the Oil and Colour Chemist's Association*, v. 75, n. 4, p. 128-137, 1992.
- [18]-WOLYNEC, S.; WEXLER, S. B.; FENILI, C. *Manual de Proteção Contra Corrosão Durante o Transporte e Armazenamento*, São Paulo, 2. ed., Cap 1, 1992.
- [19]-DI GIORGI, F.; KAJIMOTO, Z.P.; CHAVES. R.; WOLYNEC, S. Estudos de corrosão atmosférica de metais no Estado de São Paulo. In: 14º SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 1987, São Paulo. Anais... Rio de Janeiro : ABRACO 1987, v. 1, p. 95-109.
- [20]-RAMUS, A.; PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, L. A. B.; SIQUEIRA, F. J. S.; MORI, M.K. Determinação da concentração de poluentes atmosféricos, In: II COLÓQUIO NACIONAL DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA, 14 e 15 Setembro, 1994, São Paulo. Anais... São Paulo: IPT/ABRACO, 1994. p. 25-39.
- [21]-RAMANATHAN, L. V. *Corrosão e seu controle*,1988, Hemus.
- [22]-LEIDHEISER Jr., H. Corrosion of painted metals - A review. *Corrosion*, v. 38, n. 7, p. 374-383, 1982.
- [23]-DRISKO, R. W. Coatings for Tropical Exposures. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v.16, n. 3, p. 17-22, 1999.
- [24]-FORNARO, A. *Chuva ácida em São Paulo; caracterização química de amostras integradas e seqüenciais de deposição úmida*, São Paulo: 1991. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

- [25]-BARNHART, R. How coatings protect steel. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v. 14, n. 5, p. 55-58, 1997.
- [26]-HARE, C. H. Barrier Coatings. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v. 15, n. 4, p. 17-37, 1998.
- [27]-RAJAGOPALAN, K. S.; GURUVIAH, S.; ROY, D. N. Protection by organic coatings. *Journal of the Oil and Colour Chemist's Association*, v. 62, p. 23-33, 1979.
- [28]-HARE, C. H. Inhibitive primers for metal: Fundamental considerations. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v. 15, n. 5, p. 48-62, 1998.
- [29]-GNECCO, C. Tintas - A pintura na proteção anticorrosiva. Apostila de Treinamento Técnico da Sherwin-Willians, Fev., 1998.
- [30]-WALTER, G. W. A Critical review of the protection of metals by paints. *Corrosion Science*, v. 26, n. 1, p. 27-38; 1986.
- [31]-HARE, C. H. Irreversible degradation of paints films. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v 16, n. 8; p. 26-34, 1999.
- [32]-HARE, C. H. Anatomy of paint - Electromagnetic radiation and the degradation of coatings by ultraviolet light. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v.9, n.5, p. 58-66, 1992.
- [33]-APPLEMAN, B. R.; CAMPBELL, P.G. Salt spray testing for short term evaluation of coatings - Part I: Reaction of coatings in salt spray. *Journal Coatings Technology*, v. 54, n. 686. p. 17-25, 1982.
- [34]-DEAN, S. JR.W. Atmospheric. In: BABOIAN, R. *Corrosion Tests and Standards: application and interpretation*. Philadelphia, PA: ASTM, c 1995. p.116-125.
- [35]-APPLEMAN, B. R. Survey of accelerated test methods for anti-corrosive coating performance. *Journal of Coatings Technology*, v. 62, n .787, p. 17-25, 1990.
- [36]-CREWDSON, M. J. E; BRENNAN, P. Outdoor weathering basic exposure procedures. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v. 12, n. 9, p. 17-25, 1995.
- [37]-FAZANO, C. A. T. V. *Tintas Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies*, Hemus Editora Ltda. 4. ed. p. 267-270, 1995.
- [38]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Non-metallic Materials. March 25, 1983. (ASTM G 7-83). In: 1983 Annual Book of ASTM Standards. v. 3.02. p. 983-991.

- [39]-HAYNES, G. Cabinet. In: BABOLAN, R. *Corrosion Tests and Standards: application and interpretation*. Philadelphia, PA: ASTM, c 1995, p. 91-97.
- [40]-GARDNER, G. ASTM's new coating test method addresses interactive effects of weathering and corrosion. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v. 15, n.9, p. 50-62, 1998.
- [41]-SKERRY, B. S.; SIMPSON, C. H. Accelerated test method for assessing corrosion and weathering of paints for atmospheric corrosion control. *Corrosion Science*, v. 49, n. 8, p. 663-674, 1993.
- [42]-COSTA, I. Ensaio acelerados para simulação da corrosão atmosférica em amostras com revestimento orgânico e sua relação com os ensaios de longa duração. In: II COLÓQUIO NACIONAL DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA, 14 e 15 Setembro, 1994, São Paulo. Anais ... São Paulo: IPT/ABRACO, 1992.p.51-61.
- [43]-CREMER, N. D. Prohesion compared to salt spray and outdoors cyclic - Methods of accelerated corrosion testing, Paper presented at Federation of Societies for Coatings Technology, Paint Show, 1989.
- [44]-HARRISON, J. B.; TICKLE; T.C.K. New aspects of the atmospheric corrosion of steel and their implications. *Journal of the Oil & Colour Chemist' Association*, v. 45, n.8, p. 571-597, 1962.
- [45]-HARRISON, J. B. The realistic prediction of primer performance - A case history. *Journal of the Oil & Colour Chemist' Association*, v. 62, p. 18-22, 1979.
- [46]-TIMMINS, F. D. Avoiding paint failures by Prohesion. *Journal of the Oil & Colour Chemist' Association*, v. 62, p.131-135, 1979.
- [47]-KINMONTH, R. A. Jr. and NORTON, J. E. Effect of spectral energy distribution on degradation of organic coatings. *Journal of Coatings Technology*, v. 49, n. 633, p. 37-44. 1977.
- [48]-PATEL, J. N. Artificial weathering of paints. *Journal of the Oil & Colour Chemist' Association*, v. 74, n. 3, p. 104-106. 1991.
- [49]-GROSSMAN, G. W. Correlation of laboratory to natural weathering. *Journal of Coatings Technology*, v. 49, n. 633, p. 45-54. 1977.
- [50]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Operating Light and Water-Exposure Apparatus (Florescent UV-Condensation Type) for Exposure of non-metallic Materials. July 29, 1988. (ASTM G-53-88). In: 1988 Annual Book of ASTM Standards. v. 3.03. p. 1.088-1.092.
- [51]-ZERLAUT, G. A.; ELLINGER, M., L. Precision spectral ultraviolet measurements and accelerated weathering. *Journal of the Oil & Colour Chemist' Association*, v. 64, n. 10, p. 387-397, 1981.

- [52]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Conducting Test on Paint and Related Coatings and Materials Using a Fluorescent UV-Condensation Light-and Water-Exposure Apparatus. May 30, 1986, (ASTM D 4587-86), In: 1986 Annual Book of ASTM Standards. v. 06.01. p. 847-848.
- [53]-BOOCOCK, S. K. Meeting industry needs for improved tests. *Journal of Protective Coatings & Linings*, v.12, n. 09, p. 70-76, 1995.
- [54]-ASSIS, S. L.; COSTA, I. A Comparative Study of Accelerated for Simulation of Atmospheric Corrosion. In: 3rd BRAZILIAN ATMOSPHERIC CORROSION COLLOQUIUM, September 22-24, 1999, São Paulo. Anais ... São Paulo, SP, National Association of Corrosion of Engineers, 1999. p. 163-171.
- [55]-MOREIRA, A. R.; PANOSSIAN, Z.; Ensaio acelerados cíclicos de corrosão – Revisão bibliográfica. In: 3rd BRAZILIAN ATMOSPHERIC CORROSION COLLOQUIUM, September 22-24, 1999, São Paulo. Anais ... São Paulo, SP, National Association of Corrosion of Engineers, 1999.
- [56]-APPLEMAN, R. B. Survey of accelerated test methods for anti-corrosive coating performance. *Journal of Coatings Technology*, v. 62, n. 787, p. 57-67, 1990.
- [57]-CLEVELAND SOCIETY FOR COATINGS TECHNOLOGY TECHNICAL COMMITTEE. Correlation of accelerated exposure testing and exterior exposure site. *Journal of Coatings Technology*, v. 66, n. 837, p. 49-67, 1994.
- [58]-CLEVELAND SOCIETY FOR COATINGS TECHNOLOGY TECHNICAL COMMITTEE. Correlation of accelerated exposure testing and exterior exposure site part II: One year results. *Journal of Coatings Technology*, v. 68, n. 858, p. 47-61 1996.
- [59]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Cyclic Salt Fog/UV Exposure of Painted Metal (Alternating Exposure in a Fog/Dry Cabinet and a UV/Condensation Cabinet). Jan 10, 1996. (ASTM D 5894-96), In: 1996 ANNUAL Book of ASTM Standards. v. 3.02. p 1-3.
- [60]-GARCIA, P. H. L.; COSTA, I. Efeito do meio corrosivo na duração do período de proteção catódica conferida por uma tinta com alto teor de zinco à substrato de aço. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. Anais ... 1998, p. 769-772
- [61]-GROSSMAN, D. M. More realistic tests for atmospheric corrosion. *Journal of Protective Coatings & Linings*. v. 13, n. 9, p. 40-45, 1996.
- [62]-THOMAS, N. L. The protective action of coatings on rusty steel. *Journal of Protective Coatings & Linings*. v. 6, n. 12, p. 63-69, 1989.

[63]-MORCILLO, M.; FELIU, S.; GALVAN, J. C.; BASTIDAS, J. M. The effect of water-soluble contaminants at the steel/paint interface on the durability of the paint coating. *Journal of the Oil and Colour Chemist's Association*, v. 71, n.1, p.11-17, 1988.

[64]-Norma ISO 8501 - 1:1988, SIS SS 05 5900, Edition 3, 1989.

[65]-Boletins Técnicos da Courtaulds Coatings.

[66]-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Specular Gloss. March 31, 1989, (ASTM D523-89), In: 1989 ANNUAL Book of ASTM Standards. v. p.52-56.

[67]-SIMPSON, C.H.; RAY, C. J.; SKERRY, B. S. Accelerated corrosion testing of industrial maintenance paints using a cyclic corrosion weathering method.

Journal of Protective Coatings e Linings, v.8, n. 5, p. 27-36, 1991.

[68]-PELLICANO, A.; SIMISON, S. Filiform corrosion on coated steel. *Materials Performance*, v. 37, n. 3, p. 67-68, 1998.