Mestrado Integrado em Engenharia Química

Aplicação de técnicas eletroquímicas na caracterização e envelhecimento acelerado de revestimentos anticorrosivos industriais e a sua correlação com os métodos convencionais

Dissertação de Mestrado

de

Joana Beatriz Bastos da Fonseca

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A.

CIN - CORPORAÇÃO INDUSTRIAL DO NORTE, S.A.

Orientador na FEUP: **Doutora Tânia Lopes**

Coorientador na FEUP: **Professor Adélio Mendes**

Orientador na CIN: **Engenheiro Duarte Martins**

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Departamento de Engenharia Química

lepabe Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

REPÚBLICA PORTUGUESA

Fevereiro de 2019

Agradecimentos

Ao Engenheiro João Machado, agradeço pela oportunidade de contribuir para o desenvolvimento deste projeto e pela motivação. À Engenheira Fernanda Oliveira pelo excelente acolhimento e pela preocupação. À Doutora Catarina Carneiro pelos conselhos, disponibilidade e apoio. Ao Engenheiro Duarte Martins, meu orientador na CIN, pelos conselhos, orientação e hospitalidade.

À Doutora Tânia Lopes, agradeço pela incansável energia para me motivar, orientar, corrigir e sobretudo apoiar nos momentos de hesitação, mas também pela simpatia e pela disponibilidade. Ao Professor Adélio Mendes pelo apoio e pelos conselhos. A Doutora Tânia Lopes e o Professor Adélio Mendes, orientadores desta dissertação, são membros integrados do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado pela Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

A todos os meus companheiros de trabalho: Nunes, Eduardo, Fernando, Gaspar, Paula, Cátia, Fátima, Ana, Ana Paula e António. Agradeço pelo carinho, pelo acolhimento e pela boa energia que me fizeram sentir ao longo dos últimos meses. Aos meus companheiros de aventura: Raquel, Miguel e Hugo, pela partilha, pelas gargalhadas, pela força e, acima de tudo, pela amizade. A todos os funcionários da CIN pela excecional simpatia. Ao Telmo, meu colega de curso, que esteve sempre disponível para me ajudar e aconselhar.

À minha mãe e ao meu pai, serei eternamente grata pelo amor incondicional, pelos valores que me transmitiram, pelos sacrifícios que fizeram para me proporcionar um futuro mais risonho, pela dedicação, pela energia positiva que me motivam a ter, pelo conforto, pela compreensão, por nunca deixarem de acreditar em mim… por tudo o que fazem por mim todos os dias!

À minha maninha, Diana, que me inspirou desde sempre a ser uma pessoa melhor, agradeço o carinho e por ter sempre os melhores conselhos para me dar! À minha pequenina Inês, por me despertar os melhores sentimentos que já senti. Ao Sérgio, pelo carinho, pelos valiosos conselhos e por me inspirar pessoal e profissionalmente.

Ao meu namorado, André, pelo amor, pelo encorajamento, pela compreensão nos momentos mais difíceis e por estar sempre presente em apoio e amizade.

À Andrea, pela amizade, pela força e pelos conselhos. À Gui, à Joaninha, ao Luís, à Bárbara e à Margarida pelo ombro amigo, pela animação e pelo apoio.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional ao longo desta jornada, muito obrigado!

Resumo

A ocorrência de corrosão nos materiais metálicos tem um elevado impacto económico por comprometer a sua durabilidade, desempenho e aparência. Atualmente, os revestimentos orgânicos são a abordagem mais comum e económica para retardar o fenómeno de corrosão e prolongar a vida útil das estruturas metálicas. Para o desenvolvimento de novos e mais eficazes revestimentos anticorrosivos, a indústria das tintas e vernizes carece de métodos rápidos de avaliação do seu desempenho anticorrosivo. A avaliação do sistema revestimento/substrato metálico é atualmente feita recorrendo a testes de envelhecimento acelerado, como por exemplo o teste de nevoeiro salino. No entanto, o tempo necessário para realizar esses testes pode ser longo e os resultados obtidos não fornecem informações sobre os mecanismos de corrosão. A técnica de espetroscopia de impedância eletroquímica é muitas vezes utilizada para complementar a caracterização dos revestimentos, permitindo avaliar as mudanças que ocorrem no sistema revestimento/substrato metálico ao longo do período de teste. Dado o interesse da CIN, uma referência na indústria das tintas e vernizes, em reduzir o tempo de avaliação dos revestimentos anticorrosivos é utilizado o método de envelhecimento eletroquímico AC/DC/AC que combina a espectroscopia de impedância eletroquímica - EIE (AC) com a polarização catódica (DC). Esta dissertação tem o propósito de investigar se o envelhecimento promovido pelo método AC/DC/AC é correlacionável com o obtido pela aplicação do teste de nevoeiro salino, por forma a antecipar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos orgânicos. Para o efeito, os primários investigados foram envelhecidos em câmara de nevoeiro salino, com medições periódicas de EIE, e pelo novo método AC/DC/AC. A utilização da técnica de EIE na caracterização das amostras permite monitorizar a evolução da degradação do sistema revestimento/substrato metálico e comparar o envelhecimento promovido por cada um dos métodos. Para os quatro primários em estudo, foi possível verificar a existência de uma correlação entre os resultados de EIE obtidos pelos dois métodos, sendo que, o envelhecimento eletroquímico permite avaliar o desempenho dos revestimentos estudados num intervalo de tempo muito menor do que o envelhecimento em câmara de nevoeiro salino.

Palavras Chave (Tema): Corrosão metálica, revestimentos anticorrosivos, envelhecimento em câmara de nevoeiro salino, espectroscopia de impedância eletroquímica, método AC/DC/AC

Abstract

The occurrence of corrosion in metallic materials has a significant economic impact by compromising its durability, performance and appearance. Currently, organic coatings are the most common and economical approach to slow down the corrosion phenomenon and extend the lifetime of metal structures. For developing new and more effective anti-corrosion coatings, the paint and varnish industry needs faster methods to evaluate their product's performance. Currently, the evaluation of coating/metallic substrate system is made through accelerated aging tests, such as the salt spray test. However, the time required to perform these tests can be long and the results obtained do not provide information about the corrosion mechanisms. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique is often used as a complementary tool in the characterization of coatings, allowing to evaluate the degradation process of the coating/metallic substrate system over the testing period. Given the CIN's interest, a reference company in the paint and varnish industry, in reducing the evaluation time of anticorrosive coatings, the AC/DC/AC electrochemical aging method is used, which combines the electrochemical impedance spectroscopy - EIS (AC) with cathodic polarization (DC). This dissertation aims to investigate whether the aging promoted by the AC/DC/AC method correlates with the one promoted by the salt spray test, in order to anticipate the anticorrosive performance of organic coatings. For this purpose, the investigated primers were aged in a salt spray chamber, with periodic measurements of EIS, and by the new AC/DC/AC method. The samples characterization by using the EIS technique allows to monitor the degradation of the coating/metallic substrate system and to compare the aging promoted by each method. For the four primers studied, it was possible to verify a correlation between the EIS results obtained by the two methods, being that the electrochemical aging allows to evaluate the performance of the coatings in a much shorter period of time than with the salt spray test.

Keywords: Metal corrosion, anticorrosive coatings, salt spray test, electrochemical impedance spectroscopy, AC/DC/AC method

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 27 de Fevereiro de 2019

Joana Beatriz Bastos da Fonseca

Índice

1 Introdução 1
1.1 Corrosão Metálica 2
1.2 Revestimentos Anticorrosivos 5
1.3 Técnicas de Caracterização 7
1.4 Apresentação da Empresa 7
1.5 Contributos do Trabalho 8
1.6 Organização da Tese 8
2 Contexto e Estado da Arte 11
2.1 Espetroscopia de Impedância Eletroquímica 12
2.1.1 Circuitos Elétricos Equivalentes 14
2.2 Metodologia AC/DC/AC 16
3 Materiais e Métodos 19
3.1 Ensaio de Nevoeiro Salino 20
3.2 Ensaios Eletroquímicos – EIE e AC/DC/AC 21
3.2.1 Espetroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE 22
3.2.2 Envelhecimento Eletroquímico – AC/DC/AC 23
3.3 Ensaios Complementares de Caracterização dos Revestimentos 24
4 Resultados e Discussão 25
4.1 Interpretação dos Resultados Obtidos pela Técnica de EIE 25
4.2 Novo Circuito Elétrico Equivalente 26
4.3 Ensaios de Envelhecimento Acelerado - PACE e PAM 27
4.3.1 Comparação dos Métodos de Envelhecimento 28
4.3.2 Comparação do Desempenho dos Primários 31
4.4 Ensaios de Envelhecimento Acelerado - PAA e PAS 32
4.4.1 Comparação dos Métodos de Envelhecimento 33
4.4.2 Comparação do Desempenho dos Primários 36
4.4.3 Ensaio Complementar de Caracterização dos Revestimentos 37

5 Conclusões 41

6 Avaliação do Trabalho Realizado 43

6.1 Objetivos Realizados 43

6.2 Outros Trabalhos Realizados 43

6.3 Limitações e Trabalho Futuro 44

6.4 Apreciação Final 45

7 Referências 47

Anexo A - Espessura das Amostras 49

Anexo B - Diagramas de Nyquist 50

B.1 Ensaio de Nevoeiro Salino 50

B.2 Ensaio de AC/DC/AC 56

Anexo C - Resistência Total das Amostras de PACE Envelhecidas em NS 61

Notação e Glossário

E_t	Tensão	V
t	Tempo	S
E_0	Amplitude do sinal de tensão	V
E_{OCP}	Tensão de circuito aberto	V
I_t	Corrente	A
I_0	Amplitude do sinal de corrente	A
Z	Impedância	Ω
J	Unidade imaginária	
F	Frequência	Hz
R_S	Resistência ohmica	Ω
R_P	Resistência dos poros	F
C_R	Capacitância do revestimento	F
R_{TC}	Resistência à transferência de carga	Ω
C_{DC}	Capacitância da dupla camada elétrica	F
Z_W	Impedância de *Warburg*	Ω
e	Espessura	μm

Letras gregas

ω	Frequência angular	$Rad \cdot s^{-1}$
φ	Ângulo de fase	º

Lista de Siglas

EIE	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica
AC	*Alternating Current*
DC	*Direct Current*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
NS	Nevoeiro Salino
OCP	*Open Circuit Potential*
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
ISO	*International Organization for Standardization*
SEM	*Scanning Electron Microscope*

1 Introdução

A corrosão é o processo espontâneo de degradação de um material devido à ação química ou eletroquímica provocada pelo meio que o rodeia. Muitos materiais metálicos são afetados por este fenómeno por serem instáveis às condições ambientais e tenderem a evoluir para estados de menor energia, tal como surgem na natureza [1]. Por exemplo, a corrosão do ferro resulta de um mecanismo eletroquímico que leva à sua progressiva transformação em óxido de ferro hidratado.

A corrosão de estruturas metálicas tem um impacto muito significativo na economia mundial, uma vez que compromete a durabilidade, desempenho e aparência dos materiais [1]. As perdas económicas associadas a este fenómeno podem ser categorizadas em custos diretos e indiretos. Os custos diretos estão normalmente associados à substituição de estruturas e equipamentos corroídos, à proteção anticorrosiva e respetiva manutenção e, por fim, à utilização de materiais mais resistentes e que são, geralmente, mais dispendiosos. Os custos indiretos incluem as avarias em equipamentos, perdas de eficiência em processos, contaminação de produtos e sobredimensionamento de estruturas por forma a retardar a ocorrência de corrosão [2]. De acordo com a *World Corrosion Organization,* o custo direto associado à corrosão foi equivalente a 3,8 % do PIB mundial anual em 2017 [3].

Existem inúmeros métodos de proteção anticorrosiva para os diferentes tipos de metais, ambientes e aplicações, dos quais se destacam os revestimentos orgânicos (ou tintas) por constituírem o método mais utilizado e económico [1].

Uma vez que os revestimentos anticorrosivos assumem um papel importante na proteção de estruturas metálicas, é relevante avaliá-los criteriosamente de modo a assegurar a sua qualidade e durabilidade. Para o efeito, existem métodos convencionais que simulam a deterioração dos materiais de forma acelerada, designados por métodos de envelhecimento acelerado e que, apesar de serem de simples execução, exigem longos períodos de exposição. Por outro lado, os resultados obtidos não fornecem informações relativas ao mecanismo de corrosão, pelo que carecem de técnicas de caracterização complementares para um estudo mais detalhado [4]. Surge assim a necessidade de utilizar testes alternativos mais expeditos e que promovam resultados mais detalhados, necessários na investigação e desenvolvimento de revestimentos de proteção anticorrosiva.

Nas últimas décadas foram desenvolvidas técnicas eletroquímicas promissoras na avaliação dos revestimentos orgânicos, particularmente, a espetroscopia de impedância eletroquímica (EIE) que provou ser uma ferramenta bem-sucedida na caracterização dos revestimentos orgânicos. Na sequência do interesse em avaliar rapidamente o desempenho dos revestimentos anticorrosivos surge o método de envelhecimento eletroquímico AC/DC/AC

(*Alternating Current/Direct Current/Alternating Current*). Este método consiste na combinação de etapas de caracterização por EIE (AC) e de etapas DC na qual uma polarização catódica é aplicada ao sistema em estudo. A indústria das tintas e vernizes tem particular interesse nesta nova metodologia pelo facto do tempo necessário para avaliar os revestimentos ser consideravelmente inferior quando comparado com os métodos convencionais. No entanto, para ser utilizada é deveras importante comprovar que a degradação promovida pelo método AC/DC/AC é semelhante à obtida pela aplicação dos métodos convencionais.

O objetivo determinado para esta dissertação é a aplicação a técnica de EIE na caracterização de revestimentos anticorrosivos aplicados em superfícies metálicas de modo a estabelecer uma correlação entre o envelhecimento acelerado promovido pelo ensaio de nevoeiro salino (NS) e o envelhecimento eletroquímico pelo método AC/DC/AC. Para tal, são propostos os seguintes objetivos intermédios:

- Verificar a repetibilidade dos ensaios realizados em estudos anteriores;
- Demonstrar a aplicabilidade do método AC/DC/AC na caraterização e envelhecimento de revestimentos anticorrosivos com naturezas químicas diferentes das estudadas anteriormente.

1.1 Corrosão Metálica

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), "a corrosão é a reação interfacial irreversível de um material (metálico, cerâmico, polimérico) com o meio envolvente, que resulta no consumo do material ou na dissolução para o interior do material de um componente do meio" [5]. Este fenómeno advém da instabilidade de muitos materiais quando sujeitos às condições ambientais. Por conseguinte, a corrosão metálica é um processo espontâneo que resulta da tendência que estes materiais têm em voltar ao seu estado de menor energia, ou seja, para a forma na qual surgem na natureza (minérios metálicos).

O processo de corrosão dos metais ou ligas metálicas está relacionado com a heterogeneidade da sua composição, de modo que, quando o metal se encontra em contacto com uma solução condutora, existem regiões do material com maior potencial e que se comportam como ânodo e regiões com menor potencial que funcionam como cátodo. Assim, o fenómeno de corrosão metálica pode ser comparado a uma célula eletroquímica constituída por dois elétrodos imersos num eletrólito condutor, um ânodo e um cátodo, e onde ocorrem simultaneamente reações de oxidação e redução, respetivamente, de acordo com o mecanismo eletroquímico [6].

Uma vez que o foco da presente dissertação é em revestimentos anticorrosivos para proteção de substratos de aço, torna-se essencial compreender o processo de corrosão eletroquímica do ferro em contacto com uma solução aquosa condutora (eletrólito), tal como representado na Figura 1.

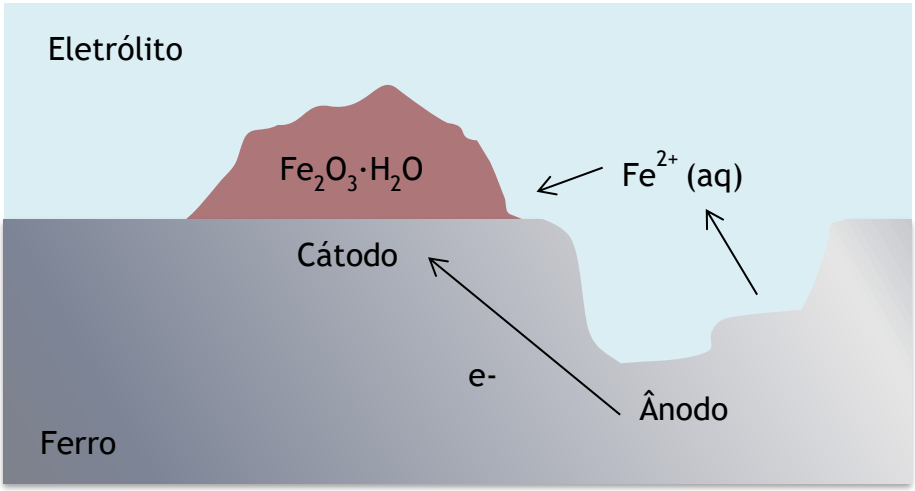


Figura 1. Processo eletroquímico de corrosão do ferro.

O processo de corrosão no ferro inicia-se com uma reação de oxidação no ânodo. Nesta etapa os átomos de ferro transformam-se em iões através da perda de eletrões de acordo com a Equação 1 [7].

$$Fe\,(s) \rightarrow Fe^{2+}\,(aq) + 2\,e^{-} \qquad \text{Equação 1}$$

Por sua vez, os eletrões resultantes da ionização do ferro são transferidos para uma zona com um potencial elétrico mais baixo, o cátodo, através do substrato, produzindo corrente elétrica. No cátodo, os eletrões reagem com o oxigénio e a água presentes no meio formando-se iões hidróxido – Equação 2:

$$O_2\,(g) + 4\,e^{-} + 2\,H_2O\,(l) \rightarrow 4\,OH^{-}(aq) \qquad \text{Equação 2}$$

Os iões hidróxido migram através do eletrólito, reagindo na superfície do substrato com os iões ferro (II), formando hidróxido de ferro (II) (Equação 3) que poderá dar origem a FeO (Equação 4) ou, num meio oxigenado, Fe_2O_3 (Equação 5).

$$Fe^{2+}(aq) + 2\,OH^{-}\,(aq) \rightarrow Fe(OH)_2\,(s) \qquad \text{Equação 3}$$

$$Fe(OH)_2\,(s) \rightarrow FeO + H_2O\,(s) \qquad \text{Equação 4}$$

$$4\,Fe(OH)_2\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,Fe_2O_3 \cdot H_2O\,(aq) + 2\,H_2O\,(s) \qquad \text{Equação 5}$$

Em alternativa, os iões ferro (II) podem reagir com iões hidrogénio, se estes se encontrarem no meio na sequência da auto-ionização da água, originando o ião ferro (III) - Equação 6 – que irá reagir como o ião hidróxido dando origem ao hidróxido de ferro (III), segundo a Equação 7. Como este produto tem baixa solubilidade precipita e forma o óxido de ferro (III) também conhecido como ferrugem - Equação 8.

$$2\,Fe^{2+}\,(aq) + 2\,H^{+}\,(aq) + 1/2\,O_2\,(aq) \rightarrow 2\,Fe^{3+}\,(aq) + H_2O\,(l) \qquad \text{Equação 6}$$

$$Fe^{3+}\,(aq) + 3\,OH^{-}\,(aq) \rightarrow Fe(OH)_3\,(aq) \qquad \text{Equação 7}$$

$$2\,Fe(OH)_3\,(aq) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 3\,H_2O\,(l) \qquad \text{Equação 8}$$

A dinâmica das reações de corrosão depende das condições do meio envolvente. Existem inúmeros fatores que podem afetar o processo de corrosão, tais como: o pH, os sais dissolvidos no eletrólito, a temperatura e etc. Os diagramas de Pourbaix são diagramas de fase isotérmicos que permitem prever a ocorrência das reações do processo de corrosão através da representação do potencial de elétrodo em função do valor de pH [7]. Na Figura 2 encontra-se representado o diagrama de Pourbaix do ferro num sistema aquoso a 25 ºC.

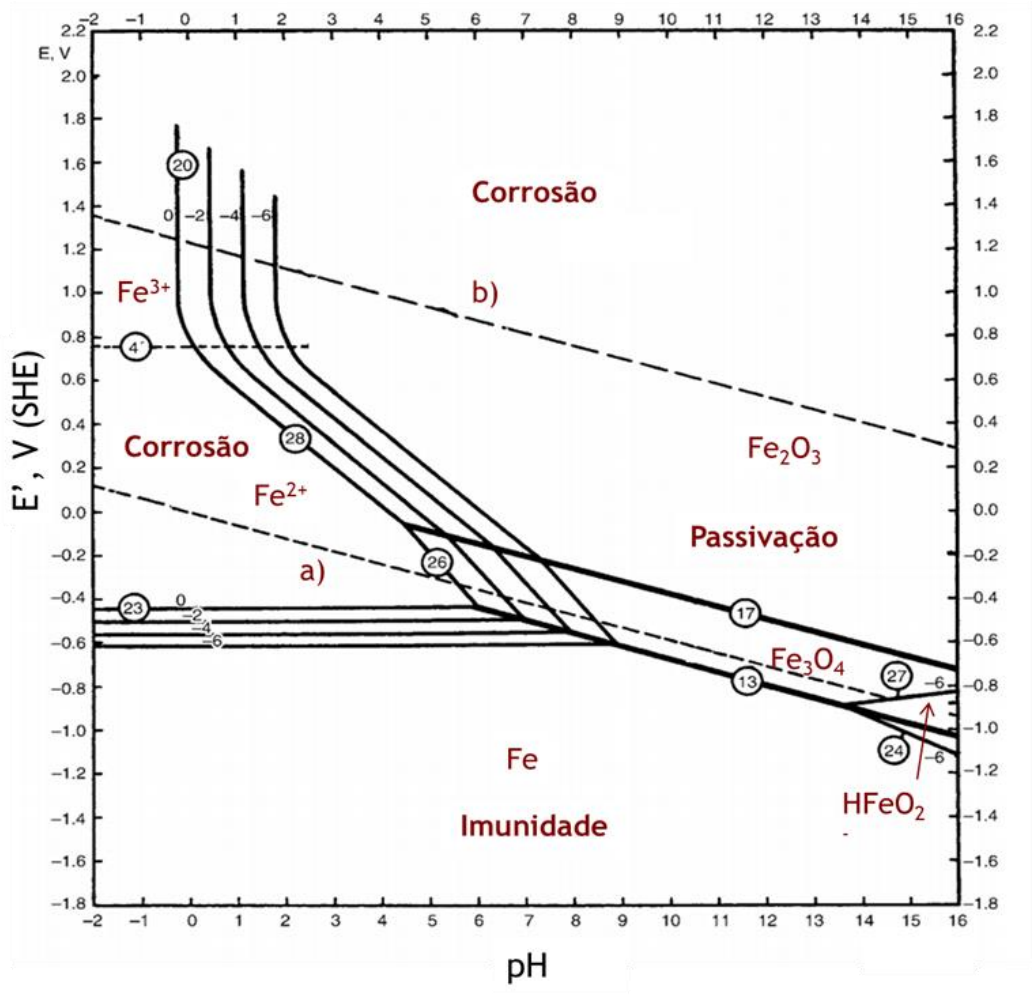


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro/água a 25 ºC [7].

No diagrama de Pourbaix estão representadas graficamente as diferentes fases de equilíbrio para o sistema eletroquímico ferro/água, sendo que: na região designada por **Imunidade** o ferro metálico é a espécie termodinamicamente estável; na zona de **Passivação**

é formada uma camada de óxido de ferro estável com funções protetoras; e por fim, na região identificada como **Corrosão** ocorrem reações de oxidação com consequente destruição do metal [7]. As linhas numeradas representam os limites de equilíbrio de reações entre duas ou mais espécies envolvidas no processo de corrosão. As linhas a tracejado representam o equilíbrio químico da água, sendo que abaixo da linha a) é produzido hidrogénio por redução de iões hidrogénio ou de água e acima da linha b) é produzido oxigénio por oxidação de iões hidróxido ou de água.

1.2 Revestimentos Anticorrosivos

Os revestimentos orgânicos (ou tintas) são utilizados com o propósito de decorar, prolongar a vida de materiais naturais e sintéticos e agir como barreira contra as condições ambientais. Constituem o método de proteção anticorrosiva mais utilizado, apresentando vantagens como o custo, a eficácia e a facilidade de aplicação e manutenção [2].

As exigências de um revestimento anticorrosivo são várias: evitar danos na estrutura, ser inerte, proporcionar uma boa aderência ao substrato, fornecer a aparência desejada, possuir boa resistência à água e aos agentes corrosivos, não representar um problema ambiental e ser uma solução económica. A eficiência de um revestimento orgânico com funções anticorrosivas depende das suas propriedades mecânicas, do tipo e concentração de inibidores presentes na sua composição e de outros aditivos que possam atuar na prevenção da corrosão do substrato, do pré-tratamento do substrato metálico, da aderência do revestimento ao metal, entre outros [8].

Os revestimentos são misturas homogéneas com diferentes composições consoante a aplicação e propriedades pretendidas, sendo genericamente constituídos por resinas, solventes, pigmentos, cargas e aditivos [8]. Os revestimentos orgânicos são geralmente classificados de acordo com a composição química da resina. A resina é o componente com maior impacto no desempenho do revestimento sendo responsável pela formação de película e pela sua aderência ao substrato, impermeabilidade e flexibilidade [9]. Os pigmentos são partículas finas, insolúveis e dispersas que se caracterizam por fornecerem opacidade, poder corante, resistência à luz e temperatura e, em alguns casos, propriedades anticorrosivas aos revestimentos [10]. Por sua vez, o solvente é utilizado na dissolução ou transporte da resina e controlo de algumas propriedades dos revestimentos tais como: viscosidade, solubilidade dos pigmentos, tempo de secagem, entre outros. Os aditivos estão presentes nas tintas em pequenas quantidades (até 5 %), e servem para facilitar o processo produtivo, auxiliam na aplicação e, de uma forma geral, aumentam o desempenho dos revestimentos. Estes aditivos podem ser, secantes, anti-espumas, dispersantes, plastificantes, etc. Por fim, as cargas são geralmente substâncias inorgânicas de origem mineral utilizadas com vista à redução do custo dos revestimentos e servem para ajustar

ou conferir determinadas propriedades físicas. As cargas desempenham um papel crucial na proteção anticorrosiva [2].

As tintas são geralmente aplicadas em esquema de pintura tal como esquematizado na Figura 3.

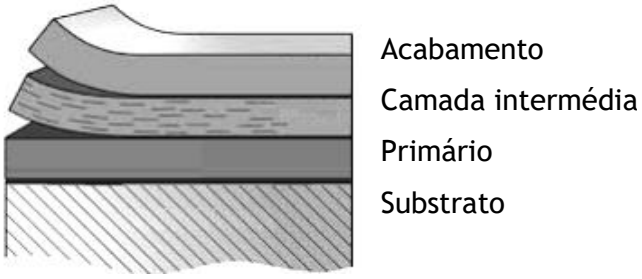


Figura 3. Representação geral de um esquema de pintura.

O primário é a primeira camada a ser aplicada e fica em contacto direto com o substrato metálico que deve ser previamente tratado de forma a eliminar quaisquer contaminantes e assegurar uma rugosidade adequada a uma boa aderência do revestimento [9]. Assim, os primários são formulados para maximizar a aderência à superfície e, no caso dos revestimentos anticorrosivos, fornecer uma boa resistência à corrosão. O esquema de pintura pode incluir uma camada intermédia que tem a função de aumentar a espessura do revestimento, favorecer a aderência entre o primário e as camadas subsequentes e constituir uma barreira à humidade e agentes agressivos. O acabamento, que é a última camada num esquema de pintura, confere impermeabilidade, resistência (química, mecânica e à intempérie) e a aparência final pretendida (cor e brilho) [2].

Os revestimentos orgânicos anticorrosivos protegem os substratos metálicos do fenómeno de corrosão através de três mecanismos, tal como descrito na Figura 4 [10]:

Efeito barreira	• A proteção é conferida pela existência de uma barreira ao transporte de agentes corrosivos para o substrato. Por exemplo, a utilização de cargas com estrutura lamelar proporciona um efeito barreira mais eficaz.
Proteção catódica	• Consiste na adição de um metal (com menor potencial que o substrato metálico que se pretende proteger) ao revestimento que atue como ânodo de sacrifício, protegendo o substrato de se oxidar.
Inibição	• A inibição é a deposição de uma camada de óxido sobre o metal que impede a sua ionização por passivação. As tintas inibidoras mais comuns são actualmente pigmentadas com fosfato de zinco.

Figura 4. Mecanismos de proteção dos revestimentos orgânicos.

1.3 Técnicas de Caracterização

Tendo em conta a importância dos revestimentos na proteção anticorrosiva, é relevante utilizar técnicas de caracterização que permitam avaliar o desempenho destes revestimentos e garantir uma proteção adequada nas condições reais de utilização [11]. Atualmente, na caracterização de revestimentos anticorrosivos podem ser utilizados testes atmosféricos, acelerados ou eletroquímicos [11]. Dentre todos os testes, os atmosféricos constituem a forma mais confiável de estudar a adequação de um revestimento a um substrato e ambiente específicos uma vez que consistem em expor os substratos revestidos nessas mesmas condições. No entanto, requerem anos até que se possam tirar conclusões consistentes [12].

Os métodos de envelhecimento acelerado convencionais são uma referência importante na indústria dos revestimentos. O princípio destes testes é a aplicação de condições intensas de exposição de forma a induzir a deterioração acelerada do sistema sem a alteração do mecanismo de corrosão [13]. Estes métodos aceleram a degradação dos revestimentos anticorrosivos através da exposição a condições padronizadas de temperatura, humidade, concentração e radiação ultravioleta. Alguns exemplos destes testes são: o envelhecimento em câmara de nevoeiro salino, o ensaio em câmara de humidade e de condensação e os testes de corrosão cíclicos. Embora os testes convencionalmente utilizados sejam de execução simples, estes não fornecem informação quantitativa detalhada acerca do estado de degradação do sistema, sendo os resultados obtidos difíceis de correlacionar com a degradação natural e, muitas vezes, os tempos de ensaio longos [13]. Na tentativa de solucionar as limitações dos métodos convencionais surgiram os métodos eletroquímicos, entre os quais se destaca a técnica de espetroscopia de impedância eletroquímica, por ser amplamente utilizada na caracterização dos revestimentos anticorrosivos e a metodologia AC/DC/AC que é uma técnica de envelhecimento eletroquímico. O EIE é uma técnica não destrutiva que em combinação com técnicas de envelhecimento acelerado, permite avaliar quantitativamente a evolução do sistema revestimento/substrato metálico [14]. A metodologia AC/DC/AC apresenta a vantagem de reduzir consideravelmente o tempo análise associado à degradação do sistema metal/revestimento [11].

1.4 Apresentação da Empresa

Esta dissertação foi desenvolvida em ambiente empresarial no centro de Investigação e Desenvolvimento da empresa CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A. localizada na Maia. As suas principais atividades são a produção e comercialização de tintas e vernizes atuando em três segmentos do mercado: Indústria, Proteção anticorrosiva e Decorativos.

A empresa aposta na inovação, qualidade e sustentabilidade nas suas operações, oferecendo soluções designadas a satisfazer as necessidades dos seus clientes. Investe na

pesquisa e no desenvolvimento de produtos menos prejudiciais para o ambiente e ainda implementa ao longo dos anos ações e práticas no âmbito da sua política de Meio Ambiente, Segurança e Saúde para reduzir significativamente a sua pegada ecológica.

A empresa foi fundada em 1917 e na década de 50 já assumia a liderança em acabamentos industriais. O desenvolvimento da empresa ao longo dos anos permitiu a aquisição de diversas empresas como a Lacose, Lda e a Sotinco - Sociedade de Tintas de Construção Tinco, S.A., assim como a implementação do sistema COLORMIX, um conceito inovador no setor das tintas decorativas. A CIN é líder ibérica do setor desde 1995 e em 2018, a marca possui 125 lojas próprias e 10 unidades fabris em Portugal, Espanha, França, Angola e Moçambique. Com mais de 100 anos de experiência, ocupa o 48º lugar no ranking mundial de produtores de tintas e vernizes, segundo o relatório *Coatings World Top Companies Report* de Julho de 2018, e o 18º lugar nas maiores produtoras de revestimentos da Europa, de acordo com o jornal *European Coatings Journal*, de Maio de 2018 [15].

1.5 Contributos do Trabalho

Este estudo surge do interesse da indústria das tintas e vernizes, e mais especificamente a CIN, em identificar e colmatar as limitações dos métodos de caracterização de revestimentos anticorrosivos atualmente implementados. Particularmente, em reduzir o tempo necessário para avaliar os seus produtos no controlo de qualidade e no desenvolvimento de novas formulações. Esta necessidade surge porque os testes convencionais, embora sejam de fácil execução, requerem longos períodos de análise, podendo ir de semanas a meses ou anos (no caso dos ensaios de envelhecimento natural).

Na CIN, ambiciona-se com este projeto a futura aplicação do envelhecimento eletroquímico na investigação e desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos com a finalidade de antecipar o seu desempenho nos ensaios de envelhecimento acelerado convencionalmente utilizados, visando uma redução do tempo de resposta a solicitações de clientes bem como o *time-to-market* de novos desenvolvimentos. Assim, esta dissertação tem como principal objetivo validar a aplicabilidade da técnica eletroquímica como método de caracterização e envelhecimento de revestimentos anticorrosivos de diferentes naturezas químicas, comprovando a existência de uma correlação bem definida entre o ensaio de nevoeiro salino e a metodologia AC/DC/AC.

1.6 Organização da Tese

A presente dissertação está organizada em sete capítulos. No capítulo 1 são introduzidos os conceitos de corrosão metálica, revestimentos anticorrosivos e os respetivos métodos de caracterização. Neste capítulo é também apresentada a empresa de tintas e vernizes CIN e os principais contributos do presente trabalho para a referida empresa. O capítulo 2 inicia com a

contextualização do problema, seguindo-se o estado da arte dos métodos eletroquímicos e os pressupostos teóricos da modulação dos resultados por circuitos elétricos equivalentes. No capítulo 3 são apresentados os materiais, a instalação experimental, os equipamentos e métodos utilizados para atingir os objetivos propostos. A apresentação e discussão dos resultados provenientes dos ensaios de envelhecimento em câmara de nevoeiro salino e da aplicação da metodologia AC/DC/AC é feita no capítulo 4 da presente dissertação. No capítulo 5 consta a conclusão do trabalho desenvolvido e o último capítulo (capítulo 6) é destinado à avaliação final do projeto, incluindo as suas limitações e sugestões de trabalho futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

Os revestimentos orgânicos constituem o método de proteção anticorrosiva mais utilizado atualmente [2]. De modo a prever a durabilidade e desempenho dos revestimentos, estes são sujeitos a testes de envelhecimento acelerado convencionais, sendo o mais comum o ensaio em câmara de nevoeiro salino. Os métodos convencionais, utilizados na avaliação e qualificação dos revestimentos são amplamente aceites e utilizados na indústria das tintas e vernizes. No entanto, a estes testes estão associados longos períodos de análise e a ausência de informações quantitativas relativas ao mecanismo de corrosão e ao grau de degradação dos revestimentos que pode por vezes não ser visível [13]. A necessidade de superar as limitações destes métodos levou ao desenvolvimento de técnicas eletroquímicas, sendo a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) a mais utilizada atualmente [4]. A técnica de EIE é empregue no desenvolvimento e caracterização de diferentes sistemas e tecnologias tais como: no estudo da corrosão e revestimentos, no desenvolvimento de biossensores, de baterias, de células de combustível entre outros [16].

Um dos primeiros estudos sobre a aplicação da técnica de EIE na caracterização de revestimentos anticorrosivos foi publicado por Armas et al. em 1992. A utilização desta técnica permitiu avaliar o desempenho de um revestimento rico em zinco (aplicado num substrato de aço) quando imerso numa solução de água do mar artificial [17]. Bierwagen et al. (2003) utilizaram esta técnica eletroquímica na caracterização de metais revestidos sujeitos ao ensaio de nevoeiro salino e demonstraram que esta é uma ferramenta importante e que deve ser usada rotineiramente por todos aqueles que investigam o controlo do fenómeno de corrosão utilizando revestimentos orgânicos [14]. Mais recentemente, Shreepathi et al. (2011) investigaram a vida útil de um revestimento orgânico em ambiente industrial e verificaram que a técnica EIE forneceu informações antecipadas da ocorrência de corrosão, quando comparado com o método de observação de defeitos (identificação visual da presença de bolhas e zonas do filme com produtos do fenómeno de corrosão) [18].

Apesar da comprovada utilidade da técnica de EIE na caracterização de revestimentos e no estudo do seu processo de degradação, o tempo necessário para obter bons resultados pode ser muito longo, uma vez que depende essencialmente do método de envelhecimento acelerado utilizado e da qualidade do revestimento. Dado o interesse em diminuir o tempo de caracterização dos revestimentos, Hollaender et al. em 1992 propuseram pela primeira vez a possibilidade de combinar as medições de EIE com etapas de polarização catódica. Neste estudo é referido que, para se obter resultados consistentes, este método deve ser aplicado a um elevado número de amostras em paralelo devido à alta sensibilidade das medições de impedância e à influência da porosidade ou de falhas no revestimento [19]. Surge assim uma

metodologia de envelhecimento eletroquímico, denominada de AC/DC/AC, que foi aplicada com sucesso em vários estudos de caracterização de revestimentos aplicados em substratos de aço [4][20][21]. Por exemplo, Suay et al. (2004) estudaram o efeito da adição de um plastificante nas propriedades anticorrosivas de um primário epóxi através do teste de nevoeiro salino e da técnica eletroquímica AC/DC/AC. Este estudo permitiu determinar a quantidade ótima de plastificante e, para além disso, verificou-se que as técnicas permitiram retirar as mesmas conclusões, sendo que o AC/DC/AC possibilitou obter resultados num período significativamente inferior [23]. García et al. (2006) também aplicaram o ensaio de nevoeiro salino e a técnica AC/DC/AC na caracterização de revestimentos epóxi em pó e obtiveram resultados concordantes entre os dois métodos [4].

Nesta dissertação investiga-se uma abordagem diferente do que é encontrado na literatura sobre a aplicação da metodologia AC/DC/AC uma vez que se pretende aplicar a EIE para investigar a existência de uma correlação entre o envelhecimento proporcionado pela metodologia AC/DC/AC e o envelhecimento acelerado em câmara de nevoeiro salino. Para tal, as condições de aplicação desta metodologia eletroquímica serão testadas de modo garantir que os mecanismos pelos quais se desenvolve a corrosão se aproximam do que acontece no decorrer do ensaio de nevoeiro salino.

2.1 Espetroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é muito utilizada na caracterização de sistemas eletroquímicos, como por exemplo no estudo da corrosão metálica, e permite analisar a contribuição individual dos diferentes processos que ocorrem a diferentes velocidades [11].

A técnica consiste em aplicar uma perturbação ao sistema, sob a forma de uma onda sinusoidal de baixa amplitude e frequência variável. Por forma a não perturbar irreversivelmente o sistema eletroquímico em estudo, o valor de tensão aplicado deverá ser o valor da diferença de potencial quando o sistema se encontra em equilíbrio – tensão de circuito aberto (*OCP – open circuit potential*). Assim, a Equação 9 expressa a tensão alternada aplicada em função do tempo, E_t, em que *t* é o tempo, E_0 é a amplitude e ω é a frequência angular do sinal aplicado [22].

$$E_t = E_0 \cos(\omega t) \qquad \text{Equação 9}$$

Deve ser aplicado um sinal de baixa amplitude para garantir a linearidade do sistema. Num sistema linear (ou pseudolinear) a resposta do sistema a um sinal de tensão sinusoidal será um sinal de corrente sinusoidal, I_t, com a mesma frequência, mas com um desfasamento. A resposta à perturbação sinusoidal é dada pela Equação 10 em que I_0 corresponde à amplitude do sinal de corrente e φ à diferença de fase entre os dois sinais [22].

$$I_t = I_0 \ cos \ (\omega t - \varphi) \qquad \text{Equação 10}$$

A Figura 5 representa a perturbação aplicada sob a forma de um sinal de tensão sinusoidal e a correspondente resposta de corrente elétrica.

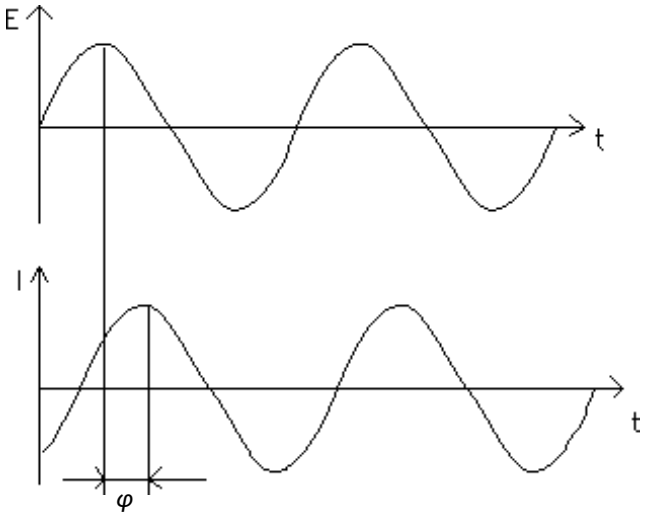


Figura 5. Representação da tensão alternada aplicada a um sistema eletroquímico e respetiva resposta de corrente elétrica para um sistema linear (ou pseudolinear) [16].

Tal como a resistência, a impedância (Z) é uma medida da capacidade do sistema de impedir a passagem de corrente elétrica e pode ser expressa por uma relação análoga à lei de Ohm (Equação 11) [22].

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \ cos \ (\omega t)}{I_0 \ cos \ (\omega t + \varphi)} \qquad \text{Equação 11}$$

Em alternativa e recorrendo à equação de Euler, a impedância do sistema pode ser expressa sobre a forma de uma função complexa (Equação 12) onde $j = \sqrt{-1}$ é a unidade imaginária [22]:

$$Z = \frac{E_0}{I_0} exp(j\varphi) = \frac{E_0}{I_0} (cos \ \varphi + j \ sin \ \varphi) = Z_{real} \ + \ j \ Z_{imag} \qquad \text{Equação 12}$$

Os dados de impedância podem ser apresentados num diagrama de coordenadas cartesianas, representando a relação entre a componente real (componente resistiva) com a parte imaginária (componente reativa), os comumente designados por diagramas de Nyquist. Informação complementar pode ser extraída num diagrama de coordenadas polares – diagrama de Bode - que descreve a resposta do sistema dada pelo logaritmo do módulo da impedância, log|Z|, e o ângulo de fase, φ, ambos em função da frequência (f) [16].

Esta técnica apresenta a vantagem de ser não destrutiva (quando aplicada a tensão de circuito aberto do sistema em equilíbrio - E_{OCP}) e de possibilitar monitorizar as mudanças no sistema eletroquímico ao longo do tempo [13].

2.1.1 Circuitos Elétricos Equivalentes

Os processos que ocorrem num sistema eletroquímico podem ser descritos através de modelos matemáticos, tendo como base a cinética das reações heterogéneas, ou pelo uso de circuitos elétricos equivalentes (CEE) [22]. O método mais comum e utilizado na presente dissertação para analisar os resultados experimentais do EIE é ajustar os dados a um circuito elétrico equivalente [23].

Os circuitos elétricos equivalentes associados ao sistema metal/revestimento são geralmente compostos por um conjunto de resistências, condensadores e elementos de *Warburg*. Uma resistência representa a capacidade de um elemento do circuito em resistir ao fluxo de corrente elétrica. Um condensador simboliza a capacidade de um meio não condutor em armazenar corrente elétrica com uma distribuição uniforme. Quando, na prática, a distribuição de cargas não é uniforme o condensador é substituído por um elemento de fase constante (CPE – *constant phase element)*. O elemento de *Warburg* corresponde aos fenómenos de difusão que ocorrem num material ou processo [16].

O ajuste dos dados experimentais obtidos pela técnica de EIE a um circuito elétrico equivalente permite a interpretação física e quantitativa dos resultados obtidos, ou seja, permite monitorizar as reações eletroquímicas e os processos de transporte [24]. Num sistema metal/revestimento é possível obter informações sobre a absorção de água no revestimento, mudanças nas propriedades resistivas da camada de tinta, desenvolvimento de delaminação no revestimento e propagação de corrosão na interface metal/revestimento.

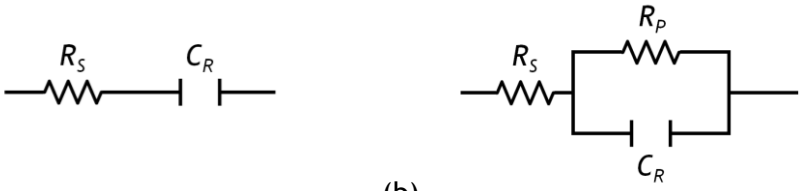
Torna-se importante destacar que o mesmo modelo de circuito elétrico equivalente pode ajustar os dados experimentais de sistemas eletroquímicos diferentes e que, por outro lado, diferentes circuitos podem ajustar os dados provenientes de um sistema. É, por isso, fundamental ter conhecimento do sistema eletroquímico em estudo de forma a efetuar um ajuste adequado e contextualizado com os fenómenos físicos que o caracterizam. Assim, quando se recorre à modulação dos resultados de EIE por CEE devem ser respeitadas as seguintes condições fundamentais [23]:

- Todos os elementos do circuito devem apresentar um significado físico;
- O circuito equivalente deve fornecer valores com o menor erro possível face aos resultados experimentais;
- O circuito deve ser tão simples quanto possível.

Circuito elétrico equivalente para o sistema metal/revestimento

Idealmente, quando um revestimento é aplicado, não apresenta poros e adere perfeitamente à superfície apresentando um comportamento puramente capacitivo, característico de um dielétrico [13][16]. O circuito equivalente que descreve este sistema está apresentado na Figura 6 a. O modelo inclui uma resistência (associada ao eletrólito e à

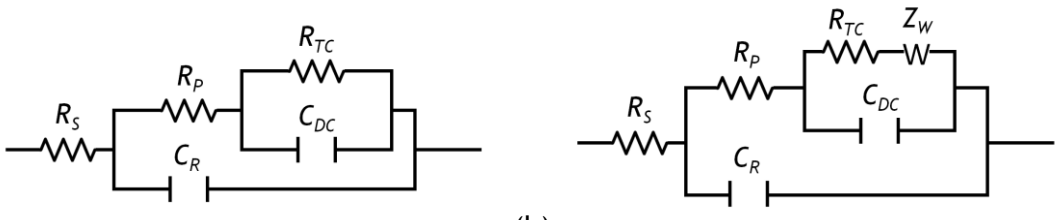
instalação experimental) e um condensador em série. No entanto, uma vez que os revestimentos são materiais porosos e que com o decorrer do contacto com o eletrólito os poros começam a aumentar, deve ser também considerada a resistência à passagem de corrente elétrica nos poros - Figura 6 b. O gráfico de Nyquist correspondente a este modelo é um semicírculo [13].



(a) (b)

Figura 6. Circuito elétrico equivalente para um metal revestido cujo revestimento é a) puramente capacitivo (CEE 1) e b) poroso (CEE 2).

Com o decorrer do contacto entre o revestimento e o eletrólito, o último acaba por atingir o substrato metálico e iniciam-se as reações de corrosão. A Figura 7 a representa o CEE muito frequentemente utilizado para interpretar os dados experimentais obtidos para um metal revestido após se dar o contacto entre o eletrólito e o substrato metálico [13][25][26]. Neste caso, o diagrama de Nyquist correspondente é um gráfico com dois semicírculos respondem em gamas de frequências diferentes (duas constantes de tempo). Geralmente, o semicírculo que responde às altas frequências está relacionado com as propriedades do revestimento e o semicírculo que aparece nas baixas frequências contém informações sobre fenómenos que ocorrem na interface eletrólito/metal [25][16]. A Figura 7 b representa o CEE que corresponde ao momento em que se inicia a difusão de espécies químicas resultantes das reações de corrosão. Como a difusão das espécies na interface entre o substrato e o eletrólito é um fenómeno lento, este deverá ser detetável a baixas frequências.



(a) (b)

Figura 7. Circuito elétrico equivalente para um metal revestido onde existe a) contacto entre o eletrólito e o metal (CEE 3) e b) difusão na interface entre o eletrólito e o metal (CEE 4).

Os elementos do circuito equivalente relacionam-se com as propriedades do sistema, sendo que: R_S é a resistência ohmica; C_R representa a capacitância do revestimento; R_P é a resistência dos poros do revestimento; C_{DC} é a capacitância da dupla camada; R_{TC} é a resistência à transferência de carga e Z_W é a impedância ou elemento de *Warburg* [25][26].

A resistência ohmica é associada a limitações na instalação experimental e corresponde à soma da resistência do eletrólito, dos fios elétricos e da resistência interna dos elétrodos. Esta resistência é muitas vezes e idealmente desprezável [25].

O elemento C_R representa a capacitância do revestimento e está associada à com a sua permeabilidade, isto é, com a capacidade do revestimento em absorver mais ou menos eletrólito. O valor da capacitância do revestimento é tanto maior quanto maior for a quantidade de água absorvida [25][26].

A resistência dos poros do revestimento, C_P, relaciona-se com a degradação do revestimento, sendo inversamente proporcional à área degradada do revestimento [23]. O valor deste parâmetro diminui com o aumento do número e tamanho dos poros formados no revestimento, através dos quais o eletrólito consegue atingir a interface metal/revestimento. No entanto, esta resistência pode aumentar como resultado do bloqueio dos poros por produtos de corrosão, um fenómeno comum em tintas ricas em zinco [27].

Com a evolução dos poros, a área de contacto entre o eletrólito e o metal aumenta e, devido à adsorção de iões da solução pelo substrato [16], forma-se uma dupla camada elétrica. A acumulação de corrente elétrica na dupla camada é medida pela C_{DC} que aumenta quanto maior for a área de contacto da interface eletrólito/metal, podendo posteriormente depois diminuir graças à acumulação de produtos de corrosão [22].

Na interface entre o eletrólito e o metal existe uma resistência à transferência de carga, R_{TC} [16]. Esta pode estar relacionada com a dupla camada elétrica e com as reações eletroquímicas que se desencadeiam nesta região. Este parâmetro varia inversamente com a taxa de corrosão e a área degradada [23].

Quando se iniciam os fenómenos difusivos é adicionado ao CEE 3 a contribuição do elemento de *Warburg*, em série com a resistência à transferência de carga. Este elemento é representado no diagrama de Nyquist por uma reta, idealmente com declive de 45º, e está associado à difusão espécies químicas através dos poros do revestimento [28].

2.2 Metodologia AC/DC/AC

A metodologia AC/DC/AC, é uma técnica que combina a caracterização de revestimentos por EIE e o processo de degradação por polarização catódica e que permite caracterizar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos de uma forma mais rápida [4].

Esta metodologia de envelhecimento acelerado cíclico inicia-se com uma medição EIE por aplicação da tensão de circuito aberto em corrente alternada para avaliar o estado inicial do sistema. Segue-se uma etapa de polarização catódica que consiste na aplicação de uma tensão catódica por um período temporal definido, em corrente contínua. Nesta fase pretende-se deslocar a tensão de equilíbrio do sistema. Após um período de estabilização, realiza-se uma nova medição de impedância eletroquímica para conhecer o novo estado estacionário do

sistema depois da polarização catódica a que foi sujeito [29]. O tempo de estabilização permite que o sistema atinja um estado de equilíbrio após a aplicação de uma diferença de potencial diferente da tensão de equilíbrio.

Este ciclo encontra-se representado pela Figura 8 e é repetido até chegar ao nível de degradação do revestimento pretendido ou quando os diagramas de Nyquist não se alterarem significativamente entre ciclos.

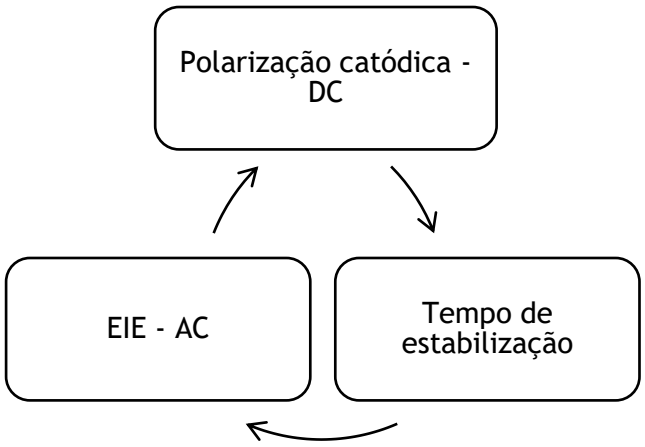


Figura 8. Representação do ciclo AC/DC/AC.

A degradação do revestimento efetiva-se na etapa de polarização catódica. A aplicação de uma tensão com uma intensidade suficiente, promove a permeação de água e iões no revestimento e, por conseguinte, a formação de poros e a reação catódica na superfície metálica. Se a intensidade da tensão aplicada na etapa DC for muito elevada e já existir água na interface metal/revestimento, forma-se hidrogénio gasoso e o ião hidróxido, por redução da água. O hidrogénio formado origina a formação de bolhas e a delaminação da película. Este fenómeno de degradação física deve ser evitado de modo a que a corrosão se desenvolva exclusivamente pelo mecanismo químico e eletroquímico, tal como ocorre nos ensaios convencionais [4][26][29].

A grande vantagem do método de AC/DC/AC no estudo dos revestimentos é que este permite chegar às mesmas conclusões que são obtidas noutros métodos de envelhecimento acelerado (como o teste de imersão em solução de eletrólito ou o ensaio de nevoeiro salino) em termos de avaliação do desempenho anticorrosivo, num intervalo de tempo significativamente menor [4, 23, 24, 25]. Não foi encontrada, no entanto, nenhuma abordagem à metodologia AC/DC/AC que investigasse a possibilidade de promover um mecanismo de degradação equivalente ao promovido pelo envelhecimento acelerado por métodos convencionais.

3 Materiais e Métodos

Na presente dissertação foram estudados quatro primários aplicados em substratos de aço. Na Tabela 1 estão descritas algumas das principais características dos primários utilizados, nomeadamente: o tipo de resina, o meio, as condições de secagem e a gama de espessuras da película seca recomendada para cada um deles.

Tabela 1. Descrição dos primários em estudo.

Primário	PACE	PAM	PAS	PAA
Natureza química	Epóxi-amina	Alquídica – melamina	Alquídica	
Meio	Aquoso		Solvente	Aquoso
Condições de secagem	15 dias à temperatura ambiente	30 minutos à temperatura ambiente	7 dias à temperatura ambiente	15 dias à temperatura ambiente
Espessura de película seca	55 – 65 µm	35 - 45 µm	40 - 45 µm	

Os primários PACE e PAM foram incluídos neste estudo com o objetivo de validar a reprodutibilidade das condições de ensaio e dos resultados obtidos num estudo realizado anteriormente na CIN, de forma a confirmar a correlação obtida entre os resultados obtidos pelos dois métodos de envelhecimento estudados (ensaio de nevoeiro salino e metodologia AC/DC/AC).

Os primários PAS e PAA foram avaliados com o objetivo de alargar a aplicação da nova metodologia de AC/DC/AC a revestimentos de natureza química diferente dos revestimentos que foram estudados até ao momento e, uma vez mais, estabelecer uma correlação entre o envelhecimento acelerado em nevoeiro salino e o envelhecimento eletroquímico.

Foram utilizados em provetes de aço liso de dimensões 100x150x0,5 mm^3, previamente desengordurados e polidos, tendo a aplicação dos primários sido realizada com recurso a uma pistola convencional de alimentação por gravidade. Após o tempo de secagem previsto para cada produto, a espessura de película seca foi medida com um medidor de espessuras portátil da marca Elcometer® que tem como princípio de funcionamento a indução magnética e que permite a realização de medições de espessura de uma forma não destrutiva.

O processo de aplicação de um revestimento pode ser condicionado por vários fatores que podem ir desde impurezas presentes no substrato que causam defeitos de película até diferenças de espessura ao longo do provete. Por outro lado, a repetibilidade dos resultados obtidos depende da uniformidade dos provetes selecionados para ensaio. Neste sentido, depois de aplicados, todos os provetes foram sujeitos a medições de impedância eletroquímica de modo a ser conhecido o seu estado inicial, tendo sido selecionados aqueles que apresentaram espetros de impedância e espessuras mais aproximados entre eles. As espessuras de todas as amostras utilizadas encontram-se apresentadas no Anexo A.

3.1 Ensaio de Nevoeiro Salino

O envelhecimento convencional decorreu numa câmara de nevoeiro salino da marca Erichsen, semelhante à apresentada na Figura 9.



Figura 9. Câmara de nevoeiro salino [30].

Os ensaios de nevoeiro salino foram efetuados em triplicado para cada primário. Este ensaio é de execução simples e as condições de operação e critérios de avaliação são estabelecidos segundo a norma ISO 9227: 2014. Este método de envelhecimento acelerado consiste em expor as amostras a um ambiente com uma temperatura constante a 35 ºC e saturado com um nevoeiro constituído por uma solução aquosa de cloreto de sódio com concentração de (50 ± 5) $g \cdot L^{-1}$ e pH entre 6,5 e 7,2.

A cada intervalo de exposição, a condição dos provetes foi caracterizada visualmente quanto ao empolamento e corrosão generalizados - pelos critérios definidos na norma ISO 4628 (partes 2 e 3 respetivamente) - e por EIE (com 30 minutos de estabilização após serem retirados da câmara de nevoeiro salino). Esta caracterização foi realizada numa base diária durante a primeira semana de exposição, e com uma menor frequência nas semanas seguintes. O tempo máximo de exposição de cada amostra foi estabelecido com base na expectativa de vida útil

(para o teste de nevoeiro salino) de cada primário. No entanto, os ensaios foram dados como terminados quando um nível de degradação visual considerado limite foi alcançado.

3.2 Ensaios Eletroquímicos – EIE e AC/DC/AC

As técnicas eletroquímicas (EIE e AC/DC/AC) foram realizadas na instalação experimental apresentada na Figura 10. Esta instalação é composta por um potencióstato com analisador de frequências, AUTOLAB (modelo PGSTAT302N, Metrohm AG) – Figura 10 A, um computador com o *software* de aquisição Nova (versão 1.11.2) – Figura 10 B, uma gaiola de Faraday – Figura 10 C e uma célula eletroquímica – Figura 10 D.



Figura 10. Instalação experimental utilizada nos ensaios eletroquímicos.

A célula eletroquímica utilizada é composta por um elétrodo de referência – Figura 11 A, um contra-elétrodo – Figura 11 B e um elétrodo de trabalho – Figura 11 C.

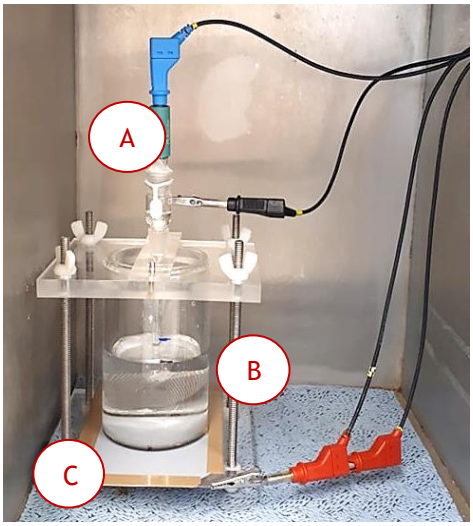


Figura 11. Representação da célula eletroquímica.

O elétrodo de trabalho é o substrato metálico revestido cujo potencial é controlado e a corrente resultante medida. O contra-elétrodo utilizado é uma rede de platina e nióbio e o elétrodo de referência é de Ag/AgCl saturado de KCl. A função do eletródo de referência é fornecer um potencial estável que é utilizado como referência para medir o potencial no elétrodo de trabalho. Para realizar cada ensaio, o tubo de acrílico de 145 cm^2 foi parcialmente preenchido com o eletrólito, uma solução aquosa de 3,5 % (em massa) de NaCl.

3.2.1 Espetroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

A caracterização das amostras sujeitas aos testes de envelhecimento foi efetuada com recurso aos espetros de impedância obtido através do ensaio de EIE. A norma internacional ISO 16773 descreve a execução desta técnica e o respetivo tratamento de dados em substratos metálicos com ou sem revestimento.

Os critérios de validade das medições EIE estão apresentados na Figura 12 [25]:

Causalidade	• A resposta observada é devida apenas à perturbação aplicada (sem interferências externas).
Linearidade	• A relação entre o potencial aplicado e a corrente medida é pseudo-linear (obdecendo à lei de Ohm).
Estabilidade	• O potencial aplicado é não destrutivo (o sistema retorna ao seu estado após cada medição).
Continuidade	• Existem valores finitos e contínuos de impedância para as frequências mais altas e mais baixas.

Figura 12. Requisitos de validação das medições EIE.

Para garantir o critério da causalidade foi utilizada uma gaiola de Faraday com o propósito evitar interferências magnéticas do ambiente na análise. Todas as medidas de impedância foram realizadas com uma amplitude de sinal de 10 mV para que o sistema fosse considerado linear. A estabilidade do sistema é preservada pela medição e aplicação da tensão de equilíbrio do sistema. Verificou-se, para todos os resultados obtidos, a existência de valores finitos e contínuos de impedância em toda a gama de frequências considerada. As medições foram realizadas numa gama de frequências compreendida entre 0,1 Hz e 100 kHz.

A interpretação dos espetros de impedância em corrente alternada é realizada com recurso à modulação por circuitos elétricos equivalentes. O ajuste dos dados experimentais ao circuito elétrico equivalente correspondente permite a obtenção dos valores de cada um dos

componentes desse circuito. Estes ajustes foram realizados através do *software* Zview® (versão 3.5d, Scribner Associates, Inc.).

Uma vez que no sistema em estudo existe uma distribuição de carga não uniforme devido à heterogeneidade da superfície do substrato, as capacitâncias foram tratadas como elementos de fase constante. Tendo em conta que nos circuitos utilizados cada elemento de fase constante se encontra em paralelo com uma resistência, a respetiva capacitância é calculada pela Equação 13 [16].

$$C = \frac{(C_{CPE,T} \cdot R)^{1/C_{CPE,P}}}{R} \qquad \text{Equação 13}$$

3.2.2 Envelhecimento Eletroquímico – AC/DC/AC

A metodologia AC/DC/AC é uma técnica de envelhecimento eletroquímico que consiste em intercalar medições de EIE com etapas de polarização catódica seguidas de um período de estabilização.

A norma ISO 17463 descreve as operações e condições experimentais para executar a técnica eletroquímica AC/DC/AC em revestimentos orgânicos aplicados em metais. No entanto, a duração e a intensidade do potencial aplicado na etapa DC, bem como o tempo de estabilização, podem variar de acordo com as características do sistema estudado. Segundo esta norma, em geral, a tensão aplicada deve variar entre -2 e -4 V e o tempo de polarização, no caso de revestimentos de elevada qualidade, deve ser de 20 a 60 minutos. Nestas condições, a etapa de relaxamento, deve ter a duração de 160 a 180 minutos. Se o tempo estabelecido para a estabilização do sistema for demasiado curto, o sistema não atinge o equilíbrio. Por outro lado, se for demasiado longo, o estado do sistema pode sofrer evolução devido ao contacto prolongado com o eletrólito.

Neste projeto, pretende-se aplicar a metodologia AC/DC/AC no envelhecimento acelerado de revestimentos anticorrosivos utilizando uma abordagem diferente do que é encontrado na literatura. Esta abordagem consiste em, não só demonstrar que a técnica permite obter os mesmos resultados que o ensaio convencional, como também estabelecer uma correlação entre os dois métodos recorrendo à técnica de caracterização EIE. De modo a degradar o substrato revestido de forma equivalente ao que acontece no ensaio de nevoeiro salino, foi estabelecido o objetivo de se encontrarem as condições para o ensaio de AC/DC/AC que não provoquem a delaminação do revestimento, sendo o mecanismo de degradação idêntico ao promovido pelo ensaio de nevoeiro salino. Como tal, no trabalho anteriormente desenvolvido na CIN (cujos resultados se pretende replicar) foram realizados vários testes preliminares para os primários PAM e PACE. Na sequência desta investigação foi proposta uma metodologia AC/DC/AC com duas etapas de polarização. Na presente dissertação, de modo a validar a repetibilidade dos resultados obtidos anteriormente, foram aplicadas as mesmas

condições no ensaio de AC/DC/AC para os primários PAM e PACE. Posteriormente, este estudo foi aplicado a dois primários de natureza química diferente dos já investigados. Numa primeira fase, foram realizados testes preliminares de modo a analisar a resposta dos novos revestimentos face à aplicação de diferentes tensões. As condições testadas e os resultados obtidos encontram-se apresentados e discutidos no capítulo 4.

3.3 Ensaios Complementares de Caracterização dos Revestimentos

Microscopia eletrónica de varrimento

O ensaio de microscopia eletrónica de varrimento foi realizado com o intuito de complementar a caracterização dos dois primários alquídicos em estudo. O microscópio eletrónico de varrimento (*Scanning Electron Microscope* - SEM) é um equipamento que emite um feixe de eletrões altamente energizados para a superfície de uma amostra sólida em estudo. As interações entre os eletrões e a amostra geram sinais que permitem observar e caracterizar a amostra em termos de sua morfologia, organização estrutural e composição química [31].

De forma a ser possível realizar observações da secção transversal de cada provete, foi cortada uma pequena amostra de metal revestido. Esta amostra foi posicionada num suporte cilíndrico, envolvida por uma resina que posteriormente endureceu. De seguida, o substrato revestido envolvido pela resina foi polido até uma zona não afetada pelo corte feito ao provete. Para polir as amostras recorreu-se a uma polidora da marca Struers e modelo LaboPol P-30. As lixas, da marca Akasel RhacoGrit, foram utilizadas por ordem decrescente de granulometria: P-320, P-600 e P-1000, respetivamente. Por fim realizou-se o polimento com uma suspensão de diamante de 6 µm. Posteriormente, as amostras foram observadas através da utilização de um microscópio eletrónico de varrimento da marca PhenomWorld.

Medição dos ângulos de contacto

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do ângulo de contacto. Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano horizontal (neste caso a película de tinta) onde o líquido se encontra depositado. O objetivo deste ensaio é comparar a molhabilidade dos primários.

Os ângulos de contacto foram medidos utilizando o equipamento OCA20 da Dataphysics, disponível nos laboratórios da ARCP (Associação Rede de Competência em Polímeros) na UPTEC. O líquido utilizado para medição dos ângulos de contacto das amostras foi a água destilada. Este líquido de teste foi colocado, numa seringa Hamilton e uma gota, com 4 µL de volume, foi depositada nas amostras. A objetiva do equipamento captou as imagens da gota depositada em cima da amostra e o *software* registou o ângulo de contacto durante 90 segundos. Para cada amostra foram analisadas 3 gotas e posteriormente calculou-se a média dos valores obtidos após o período de estabilização dos ângulos de contacto.

4 Resultados e Discussão

De forma a investigar uma correlação entre o mecanismo de degradação provocado pelo método convencional e pelo método eletroquímico, utilizou-se a espetroscopia de impedância eletroquímica para caracterizar as amostras ao longo de cada um dos ensaios de envelhecimento. Para cada um dos quatro primários em estudo, foram realizados três ensaios em câmara de nevoeiro salino. Posteriormente, procedeu-se à degradação dos diferentes primários através da metodologia AC/DC/AC, garantindo que os provetes utilizados tinham espessuras de película seca semelhantes aos provetes utilizados nos ensaios de nevoeiro salino.

4.1 Interpretação dos Resultados Obtidos pela Técnica de EIE

A primeira etapa do tratamento de dados consistiu em analisar a evolução dos gráficos de Nyquist e de Bode de modo a compreender os sucessivos estados de degradação do revestimento e identificar o circuito elétrico equivalente que melhor descreve os fenómenos físicos do sistema eletroquímico em estudo. Para exemplificar, na Figura 13 apresentam-se os diagramas de Nyquist obtidos ao longo do tempo de exposição em nevoeiro salino para a amostra P3 do primário PAM.

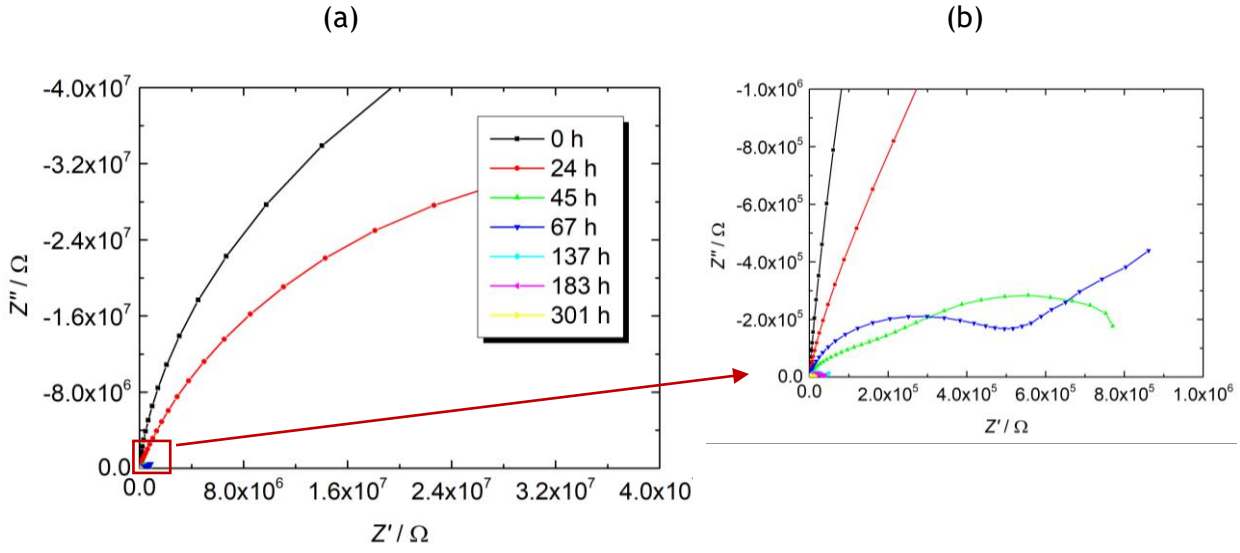


Figura 13. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P3 do primário PAM sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

Para os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 13 foram identificados três estados de degradação do revestimento diferentes.

Após 24 horas de exposição (Figura 13 a), a resposta do sistema sugere que ainda não se estabeleceu o contacto entre o eletrólito e o substrato metálico, uma vez que, o diagrama obtido é constituído por um semicírculo. Esta resposta é característica de um revestimento que

contém poros. Este resultado foi ajustado pelo CEE 2 – 1 RC (Figura 6 b), e que resulta da combinação em paralelo da capacitância do revestimento, C_R, com a resistência dos poros do material, R_P.

O resultado correspondente às 45 horas (Figura 13b) foi modulado pelo CEE 3 – 2 RCs (Figura 7 a), pois verificou-se a contribuição de dois semicírculos, ainda que estejam parcialmente sobrepostos. Este resultado indica que já se estabeleceu o contacto eletrólito-substrato. Sendo de referir que, relativamente a este resultado, se verifica que a contribuição da resistência e da capacitância correspondentes ao revestimento (nas altas frequências) é menos significativa do que a contribuição dos parâmetros correspondentes à interface substrato/eletrólito – R_{TC} e C_{DC} (baixas frequências).

No espectro de Nyquist relativo às 67 horas de exposição em nevoeiro salino (Figura 13 b), é evidente a existência do elemento de *Warburg*, representado graficamente por uma reta, que é resultado da difusão dos produtos das reações de oxidação-redução. No entanto, e ao contrário do que seria de esperar, nesta fase não é possível distinguir claramente a contribuição de cada um dos dois semicírculos, de tal forma que o modelo CEE 4 (2 RCs com elemento de *Warburg* – Figura 7 b) não ajusta bem os dados experimentais para tempos de exposição superiores a 67 horas. Perante este resultado, foi proposto um novo CEE, não considerado no Capítulo 2.

4.2 Novo Circuito Elétrico Equivalente

Após a obtenção dos dados experimentais verificou-se que, na maioria dos casos, quando se observa a existência da contribuição do elemento de *Warburg*, nenhum dos modelos de CEE encontrados na literatura para revestimentos orgânicos providencia um bom ajuste aos dados experimentais. Isto porque, ao contrário do que seria de esperar, não se verifica a existência de dois semicírculos na gama de frequências mais altas, *i.e.* anteriores ao aparecimento do elemento de *Warburg*. Provavelmente, nestes casos existe a sobreposição das duas constantes de tempo correspondentes aos fenómenos que ocorrem no revestimento e na interface substrato metálico/eletrólito [28]. Alguns autores atribuem este resultado ao contacto quase imediato entre o eletrólito e o substrato, em revestimentos porosos [17]. Assim, nestes casos, considera-se que o semicírculo presente na zona das altas frequências possui informação relativa às propriedades do revestimento e aos fenómenos na interface eletrólito/substrato. Para efeitos de modulação por CEE dos dados experimentais em que não se distingue a contribuição de cada um dos semicírculos, foi utilizado o modelo apresentado na Figura 14 e que é normalmente denominado por circuito equivalente de *Randles*. Este modelo inclui: a resistência da instalação/eletrólito - R_S; a capacitância total - C_T; a resistência total - R_T e o elemento de *Warburg*- Z_W [16].

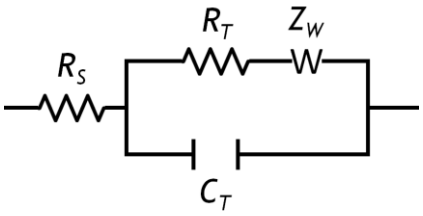


Figura 14. Modelo do circuito elétrico equivalente Randles com difusão (CEE 5).

De forma a possibilitar a comparação dos dados experimentais obtidos nos ensaios de envelhecimento, serão considerados na discussão dos resultados os parâmetros de ajuste resistência e capacitância total mesmo quando o CEE 5 não é o modelo utilizado para ajustar os dados experimentais. Desta forma, nos casos em que o modelo CEE 5 não é utilizado na modulação dos espetros de impedância mas sim o modelo CEE 3 – 2 RCs (Figura 7 a), procedeu-se à soma das resistências (em série) e das capacitâncias (em paralelo) - Equações 14 e 15.

$$R_T = R_P + R_{TC} \qquad \text{Equação 14}$$

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_R} + \frac{1}{C_{DC}} \qquad \text{Equação 15}$$

O parâmetro resistência ohmica (R_s) não foi considerado em nenhum dos ajustes dos dados experimentais a CEEs, uma vez que o valor obtido era muito baixo (próximo de zero). O facto de ter sido desprezada a contribuição deste parâmetro nos ajustes era expectável uma vez que foi utilizada uma estação eletroquímica recente e os ensaios de EIE foram realizados numa configuração de três elétrodos [16].

4.3 Ensaios de Envelhecimento Acelerado - PACE e PAM

Uma vez definida a estratégia de ajuste dos dados experimentais a circuitos elétricos equivalentes, serão apresentados neste subcapítulo os resultados dos ensaios de envelhecimento convencional e eletroquímico realizados às amostras dos primários PACE e PAM. No anexo B encontram-se os diagramas de Nyquist para cada uma das amostras testadas.

Como já foi referido, estes primários foram estudados com o intuito de verificar a repetibilidade dos ensaios realizados num estudo conduzido anteriormente na CIN, pelo que as condições de ensaio foram replicadas e os resultados foram comparados com o respetivo ensaio padrão. Nesse mesmo estudo, foi proposta uma metodologia de envelhecimento eletroquímico que compreendia duas etapas de polarização catódica distintas. Na primeira etapa aplicou-se uma diferença de potencial de -4 V para favorecer a entrada de iões e água no revestimento. Antes de ocorrer a delaminação do revestimento (resultado da produção de gás hidrogénio), que coincide com o aparecimento do elemento de *Warburg*, alterou-se o valor de tensão para -1,85 V que corresponde ao valor mínimo de diferença de potencial para a qual não se verificou formação de bolhas.

Os parâmetros experimentais utilizados nos testes de AC/DC/AC para os primários PAM e PACE encontram-se detalhados na Tabela 2. Com a utilização destas condições verificou-se uma degradação gradual do revestimento sem a ocorrência de delaminação.

Tabela 2. Parâmetros experimentais utilizados durante o envelhecimento eletroquímico das amostras dos primários PAM e PACE.

Etapa I	Tensão de polarização / V	-4
	Tempo de polarização / s	150
	Tempo de estabilização / s	1000
Etapa II	Tensão de polarização / V	-1,85
	Tempo de polarização / s	150
	Tempo de estabilização / s	800

De seguida, serão apresentados e analisados os valores dos parâmetros – R_T, C_T - obtidos pelo ajuste dos dados experimentais a circuitos elétricos equivalentes, para ambos os ensaios de envelhecimento realizados. Adicionalmente e para efeitos de comparação, serão também apresentados os mesmos parâmetros referentes ao ensaio padrão, do PAM e PACE, obtidos após modulação dos dados experimentais referentes ao estudo anterior ao novo modelo de CEE simplificado - Figura 14.

4.3.1 Comparação dos Métodos de Envelhecimento

As Figuras 15 a 16 comparam a evolução dos parâmetros resistência e capacitância total, respetivamente, obtidos para as amostras consideradas de cada primário e para a amostra padrão (designado por P) envelhecidas pelo teste de nevoeiro salino e pela metodologia AC/DC/AC. Os valores representados são a média obtida para as amostras consideradas e o respetivo desvio padrão. No entanto, para o primário PACE apenas foi incluído o resultado de uma das três amostras envelhecidas em câmara de nevoeiro salino (amostra P3), uma vez que, os provetes P1 e P2 apresentaram um desempenho em NS muito superior ao previsto pelo fabricante – Figura C.1 (Anexo C).

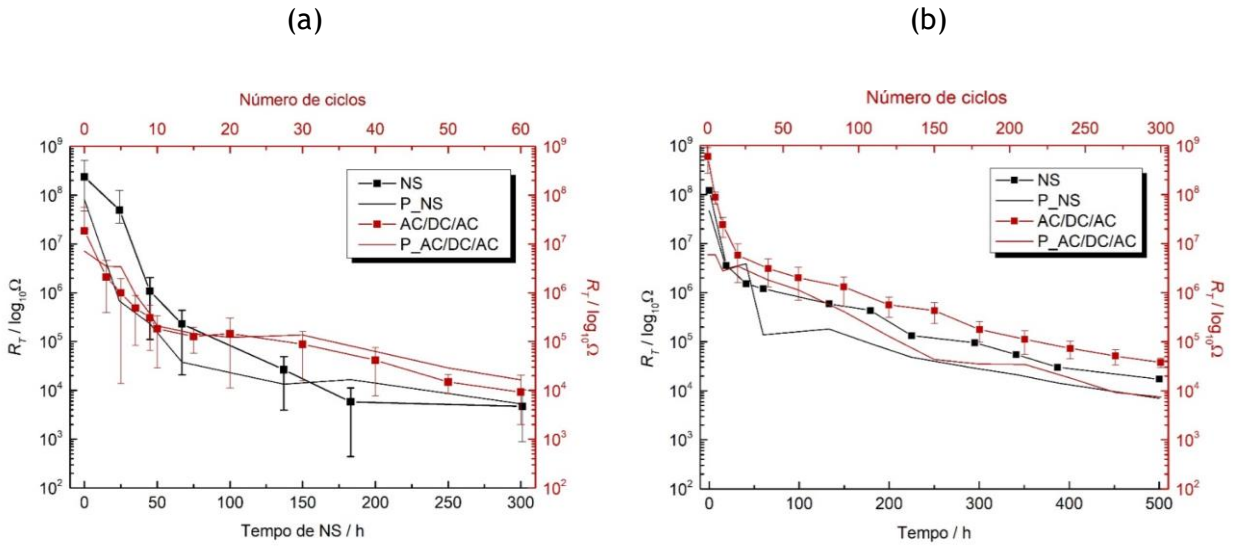


Figura 15. Evolução da resistência total em função do número de horas de exposição no ensaio de nevoeiro salino e em função do número de ciclos no ensaio de AC/DC/AC para as amostras do primário (a) PAM e (b) PACE.

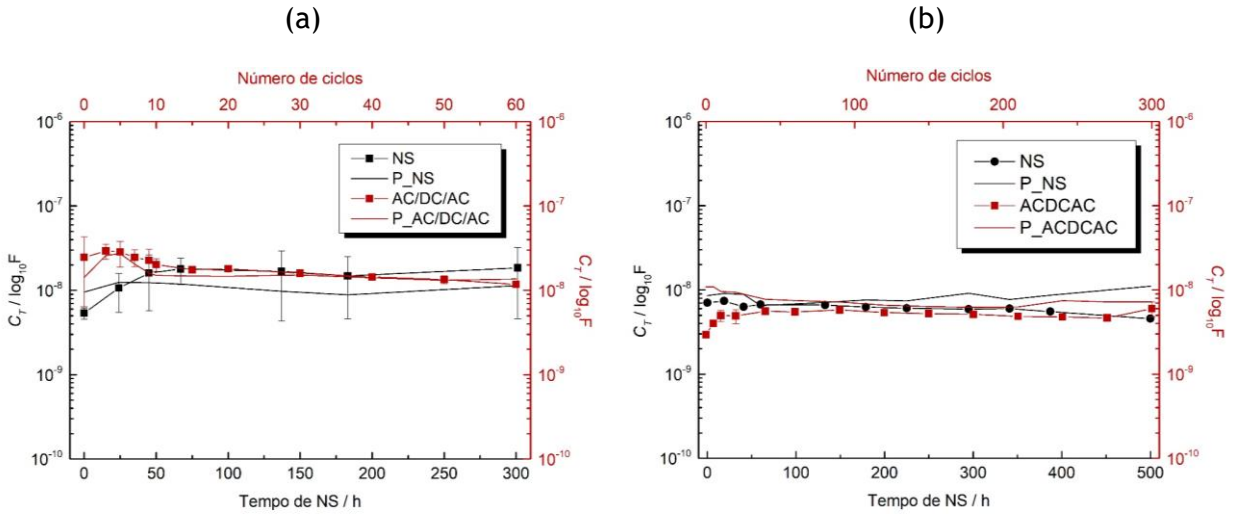


Figura 16. Evolução da capacitância total em função do número de horas de exposição no ensaio de nevoeiro salino e em função do número de ciclos no ensaio de AC/DC/AC para as amostras do primário (a) PAM e (b) PACE.

A resistência total média obtida para ambos os primários quando envelhecidos pelo teste de NS apresenta uma diminuição mais acentuada durante as primeiras horas de exposição (Figura 15). Este fenómeno foi atribuído ao aumento do tamanho e número de poros, causando a diminuição do parâmetro R_P e, consequentemente, da resistência total. Com a exposição prolongada, é expectável que a resistência do poro se torne muito menor que a resistência à transferência de carga, e por sua vez, que esta última diminua com o início da corrosão

eletroquímica. Assim, a diminuição gradual da R_T observada durante os períodos intermédio e final do ensaio é atribuída à diminuição da R_{CT}.

No início do período de exposição em ensaio de nevoeiro salino verifica-se um ligeiro aumento da capacitância total para quase todos os primários analisados e para ambos os testes de envelhecimento. Este aumento está associado ao aumento da capacitância do revestimento. Tal como já foi referido, o parâmetro C_R é considerado uma medida de permeação de água no revestimento sendo esperado que este aumente à medida que os poros do revestimento aumentam e que a película de revestimento incorpora mais água (eletrólito). Assim, a capacitância do revestimento fornece informações sobre a porosidade dos revestimentos. No entanto, este aumento não se verificou em todas as amostras tal como se pode comprovar pela observação da Figura 16. Por exemplo, nas amostras envelhecidas por NS e em ambas amostras padrão do primário PACE praticamente não se verifica um aumento da C_T nos instantes iniciais o que significa que a penetração da água ocorreu quase instantaneamente e as amostras analisadas são mais porosas do que as outras nas quais se verifica um aumento mais significativo deste parâmetro (amostras do primário PACE envelhecido por AC/DC/AC).

Após decorridos os instantes iniciais de envelhecimento, verifica-se uma estabilização dos valores de C_T, e que é atribuída à acumulação de cargas na dupla camada elétrica formada na interface eletrólito/substrato - C_{DC}. A capacitância da dupla camada aumenta com o aumento da área de revestimento degradada, mas diminui com a acumulação de produtos de corrosão, o balanço entre dois fenómenos estabiliza o valor da capacitância total até ao final do ensaio.

Para ambos os testes de envelhecimento, verifica-se uma tendência muito semelhante entre a evolução da resistência total média das amostras realizadas neste estudo e a evolução da resistência total da amostra padrão. Pequenas oscilações poderão estar relacionadas com as diferenças de espessuras entre provetes e pela variabilidade que o tratamento de superfície dos substratos metálicos poderá introduzir no desempenho do revestimento [8]. De uma forma geral, comprovou-se a repetibilidade dos resultados obtidos no estudo anteriormente realizado, uma vez que foram utilizadas as mesmas condições de envelhecimento eletroquímico e a tendência dos parâmetros analisados é muito semelhante.

Comparando os resultados obtidos pelos dois testes de envelhecimento realizados para os primários PACE e PAM, verificou-se que é notória a existência de uma boa correlação entre os resultados. Nos instantes iniciais do teste de envelhecimento pelo método AC/DC/AC, para ambos os primários, os valores de resistência total mostram uma diminuição acentuada, muito semelhante à observada para o teste NS (Figuras 15 a e 15 b). Este resultado sugere que o alto potencial catódico aplicado durante este estágio promoveu uma acelerada deterioração do revestimento. Além disso, é importante mencionar que nenhuma delaminação local importante foi visualmente detetada, assim, a diminuição observada no valor de R_T é principalmente

atribuída à permeação forçada de iões e moléculas de água através do revestimento que origina uma rápida degradação inicial. Depois, com o início da segunda etapa de polarização, a diminuição do valor de R_T é mais gradual, como foi observado para os resultados do ensaio de nevoeiro salino. Esse comportamento foi atribuído à intensificação da corrosão eletroquímica.

A aplicação do método AC/DC/AC como técnica de envelhecimento acelerado permitiu degradar as amostras dos primários PACE e PAM de forma equivalente ao ensaio de nevoeiro salino num intervalo de tempo muito menor. No caso do PAM, foi possível reduzir o tempo de ensaio de 300 horas para 20 horas. Para reproduzir a degradação correspondente a 500 horas de exposição em câmara de nevoeiro salino no caso do primário PACE, foram necessárias apenas 100 horas de aplicação da metodologia AC/DC/AC.

4.3.2 Comparação do Desempenho dos Primários

Para comparar o desempenho anticorrosivo de ambos os primários, os valores de R_T obtidos para ambos os produtos foram representados graficamente em função do tempo de exposição em ensaio de NS – Figura 17 a - e em função do número de ciclos de AC/DC/AC - Figura 17 b.

(a) (b)

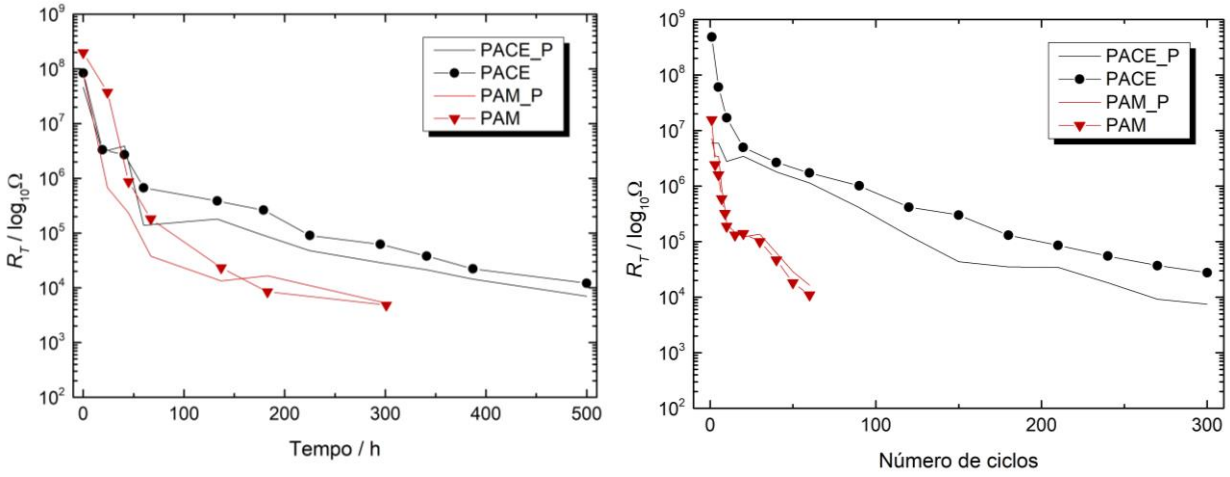


Figura 17. Evolução da resistência total em função a) do número de horas de exposição no ensaio de nevoeiro salino e b) do número de ciclos no ensaio de AC/DC/AC para as amostras do primário PAM e PACE.

O rápido decréscimo do R_T no início dos testes de envelhecimento, principalmente relacionado com a diminuição do parâmetro R_P, é ligeiramente mais acentuado para o primário PAM do que para o PACE. Este resultado sugere que o PAM perde mais rapidamente a capacidade de proteção por efeito barreira permitindo que ocorra mais cedo o contacto entre o eletrólito e o substrato metálico. De um modo geral verifica-se o rápido decaimento da resistência total das amostras de PACE logo apos 50 horas de exposição, enquanto que para o PACE só se observa

o mesmo decaimento após 100 horas. Na fase final do ensaio, a diminuição da resistência total também é mais evidente para o PAM, o que é resultado de um desenvolvimento mais rápido das reações eletroquímicas na superfície do metal e consequente deterioração do substrato metálico. Adicionalmente, através da análise dos diagramas de Nyquist (Figura B.1 a B.3 – Anexo B) foi possível verificar que as reações de oxidação-redução iniciaram mais cedo para o primário PAM; o elemento de *Warburg* surgiu após 67 horas de exposição em NS e no caso do primário PACE, este apenas foi identificado concluídas 133 horas de ensaio (Figura B.6 – Anexo B). O valor final do parâmetro R_T também evidência as diferenças de desempenho dos dois primários em análise. De facto, observou-se que o PAM estabiliza nos $10^3\ \Omega$, após 300 horas de NS, uma ordem de grandeza inferior ao valor registado para o primário PACE - $10^4\ \Omega$ após 500 horas de exposição em câmara de nevoeiro salino.

Para os primários PAM e PACE, o teste de AC/DC/AC foi realizado nas mesmas condições e durou cerca de 60 e 300 ciclos, respetivamente, até atingirem um nível de degradação semelhante ao obtido nos testes de NS.

Conclui-se que os resultados obtidos para ambos primários mostram uma tendência de evolução semelhante para a resistência total e que o desempenho anticorrosivo do PACE é superior ao do PAM, o que está de acordo o esperado uma vez que os revestimentos de natureza química epóxi (PACE) são uma referência na proteção anticorrosiva por revestimentos orgânicos.

Esta análise comparativa pressupõe a utilização de uma gama de espessuras recomendadas pelo fabricante para cada primário, não sendo objetivo deste trabalho em específico estudar a influência do parâmetro espessura no desempenho anticorrosivo dos revestimentos.

4.4 Ensaios de Envelhecimento Acelerado - PAA e PAS

Serão apresentados neste subcapítulo, os resultados dos ensaios de envelhecimento convencional e eletroquímico realizados aos primários PAA e PAS. Os diagramas de Nyquist obtidos para cada uma das amostras estão incluídos no Anexo B.

Estes primários foram estudados com o intuito de investigar a existência de uma correlação entre o envelhecimento em nevoeiro salino e o envelhecimento promovido pela metodologia AC/DC/AC.

Neste caso, foram realizados testes preliminares com o objetivo de obter as condições ideais para proporcionar um envelhecimento pelo método eletroquímico semelhante ao que é obtido com o envelhecimento convencional. Para garantir uma melhor correlação entre os dois métodos, tal como aconteceu para os primários PAM e PACE, procurou-se aplicar uma diferença de potencial que não origine a delaminação do revestimento.

Uma vez que estes primários apresentam um desempenho anticorrosivo consideravelmente inferior aos já discutidos, foi inicialmente considerada uma diferença de potencial de -1,85 V nos testes preliminares ao ensaio de AC/DC/AC (baseado no facto que este valor de tensão não provocava delaminação no caso dos primários já discutidos). No entanto, a esta diferença de potencial já se observou delaminação física da pelicula de tinta, pelo que se foi diminuindo a intensidade da polarização aplicada. Após sucessivos testes, concluiu-se que o menor valor de diferença de potencial que o qual não se observa a produção de bolhas hidrogénio em ambos os primários é de -1,1 V. Uma vez que a evolução da amostra testada com a utilização desta diferença de potencial foi relativamente rápida, não se recorreu à polarização em duas etapas (com a aplicação de diferentes tensões). As condições experimentais utilizadas nos testes de AC/DC/AC do primário PAA e PAS encontram-se apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros experimentais utilizados durante o envelhecimento eletroquímico às amostras dos primários PAM e PACE.

Etapa I	Tensão de polarização / V	-1,1
	Tempo de polarização / s	150
	Tempo de estabilização / s	500

4.4.1 Comparação dos Métodos de Envelhecimento

No seguimento, serão apresentados os valores dos parâmetros – R_T e C_T - obtidos pelo ajuste dos dados experimentais a circuitos elétricos equivalentes para os ensaios de envelhecimento realizados. Os valores representados são a média obtida para as amostras consideradas e o respetivo desvio padrão. Por limitações de tempo do estágio, apenas foi possível envelhecer uma amostra do primário alquídico de base solvente (PAS) pelo método de AC/DC/AC.

Na Figura 18 e 19 encontra-se representada a evolução da média dos parâmetros R_T e C_T, respetivamente, obtidos para os ensaios realizado e o respetivo desvio padrão.

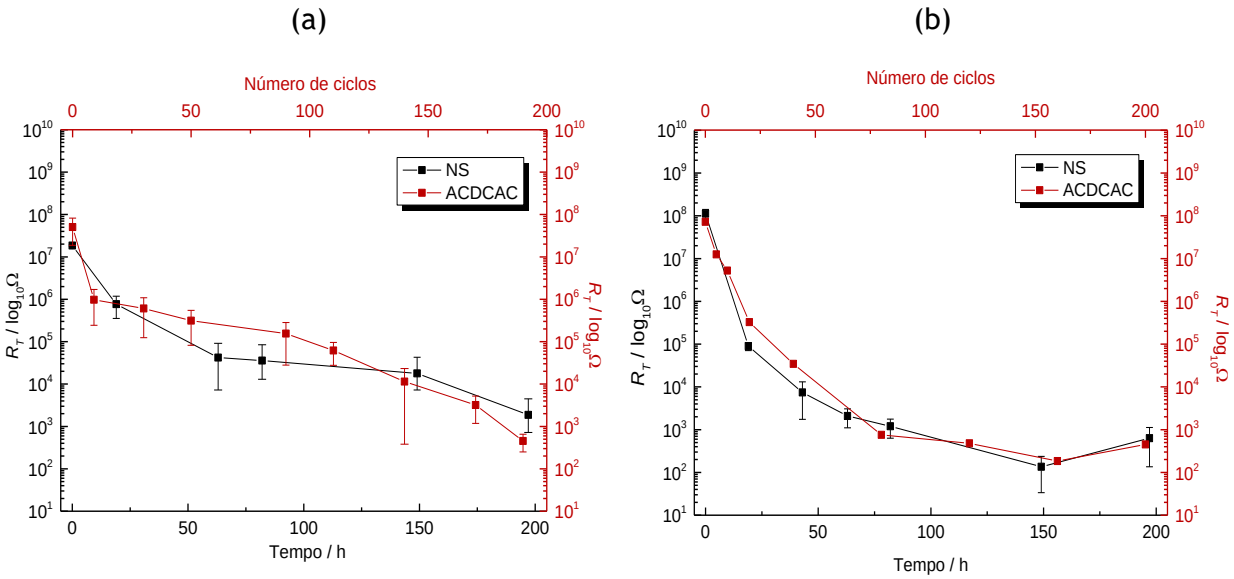


Figura 18. Evolução da resistência total em função do número de horas de exposição no ensaio de nevoeiro salino e em função do número de ciclos no ensaio de AC/DC/AC para as amostras do primário a) PAA e b) PAS.

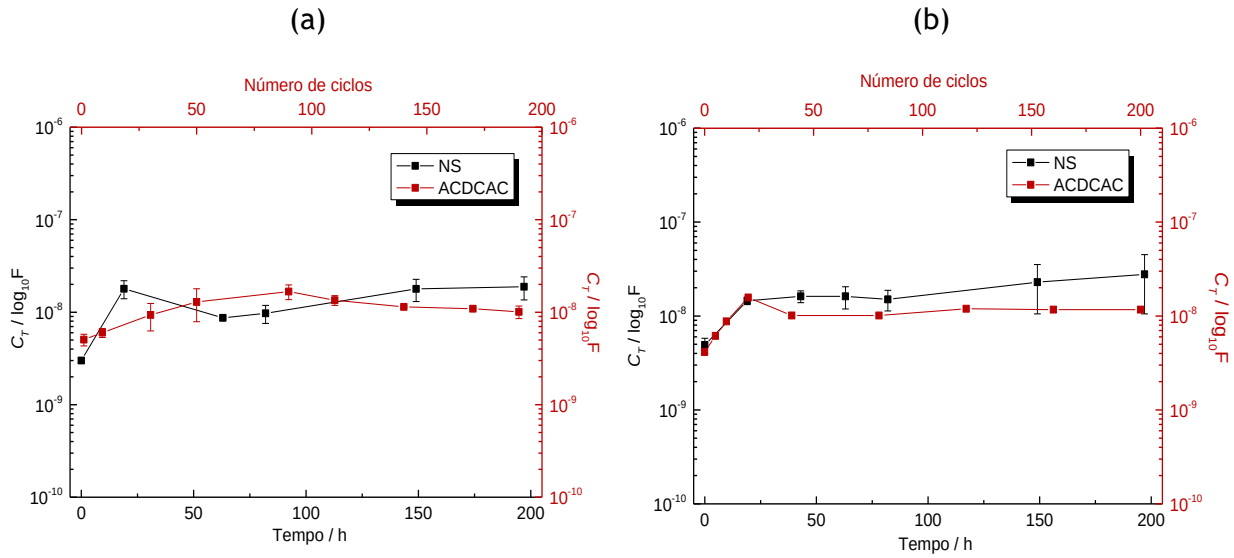


Figura 19. Evolução da capacitância total em função do número de horas de exposição no ensaio de nevoeiro salino e em função do número de ciclos no ensaio de AC/DC/AC para as amostras do primário a) PAA e b) PAS.

Através da análise da Figura 18 verifica-se que a resistência total média obtida para ambos primários mostra uma diminuição mais acentuada durante as primeiras horas de envelhecimento acelerado em ambos os métodos de envelhecimento. Esta diminuição é principalmente afetada pela diminuição da resistência nos poros do revestimento. Na fase intermédia do ensaio, depois de se iniciarem as reações eletroquímicas, a diminuição da

resistência total é principalmente afetada pela diminuição da resistência à transferência de carga.

Tal como foi observado para os primários PACE e PAM, no início dos ensaios de envelhecimento, verifica-se um ligeiro aumento da capacitância total do revestimento. Este fenómeno é atribuído ao aumento da capacitância do revestimento, uma vez que o aumento do volume de eletrólito no interior do revestimento faz diminuir este parâmetro. Depois do aumento inicial da capacitância total verifica-se a estabilização da capacitância total que, mais uma vez, é atribuída à estabilidade da acumulação de cargas na dupla camada elétrica formada na interface eletrólito/substrato; o valor da C_T é principalmente afetado pela contribuição da C_{DC}. Como referido anteriormente, embora seja expectável o aumento da capacitância da dupla camada com a amplificação da área de revestimento degradada, a acumulação de produtos de corrosão tem o efeito oposto. A combinação destes dois fenómenos resulta em valores de capacitância total mais estáveis até ao final dos ensaios.

Apesar de não se ter recorrido à aplicação da metodologia em duas etapas de forma a promover, com um potencial elevado a rápida penetração de água no revestimento e com um potencial inferior o desenvolvimento gradual das reações eletroquímicas, é evidente a existência de uma correlação para em ambos os métodos de envelhecimento para os produtos estudados. Este resultado foi obtido graças à elevada porosidade dos primários, fazendo com que não seja necessária a aplicação de uma diferença de potencial muito negativa para favorecer a rápida absorção de água. Este facto pode ser corroborado através da análise dos diagramas de Nyquist nos quais se observou a contribuição de duas constantes de tempo logo após 19 horas de exposição em NS – Figura B.7 a B.12 (Anexo B). No entanto, e embora tenha sido observada a contribuição de duas constantes de tempo após 19 horas, também se verificou que nas primeiras medições de EIE no decorrer envelhecimento acelerado ocorreu uma acentuada diminuição do valor da R_T, e que é normalmente associada à diminuição da R_P. No ajuste dos dados experimentais ao CEE 3 – 2 RCs (Figura 7 a), confirmou-se que a maior diminuição neste período de análise é ainda devida ao processo de entrada de água através dos poros do revestimento. Mais ainda, é de referir que não se observou nenhuma delaminação local pelo que a diminuição observada no valor da R_T, no início do ensaio, é o resultado da permeação forçada de iões e moléculas de água através do revestimento. Depois, a diminuição do valor de R_T de forma mais gradual ocorre em concordância como o que foi observado para os resultados do ensaio de nevoeiro salino. Este comportamento foi atribuído à intensificação da corrosão eletroquímica.

Comparando os resultados obtidos pelos dois testes de envelhecimento realizados para os primários PAA e PAS, conclui-se que é notória a existência de uma boa correlação entre os resultados.

A aplicação do método AC/DC/AC como técnica de envelhecimento acelerado permitiu degradar as amostras dos primários PAA e PAS de forma equivalente ao ensaio de nevoeiro salino num intervalo de tempo muito menor. Foi possível, para ambos primários, reduzir o tempo de ensaio de 200 horas em nevoeiro salino para 36 horas pela utilização do método AC/DC/AC.

4.4.2 Comparação do Desempenho dos Primários

De forma a comparar o desempenho anticorrosivo de ambos os primários, os valores de R_T obtidos para ambos os produtos encontram-se representados graficamente na Figura 20 em função do tempo de exposição em ensaio de NS e em função do número de ciclos de AC/DC/AC.

(a) (b)

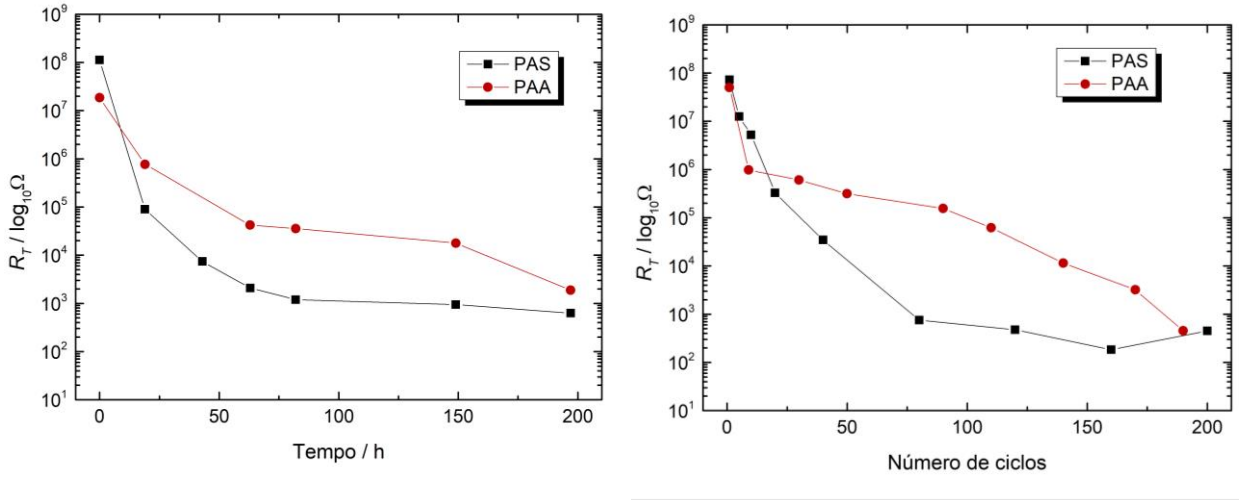


Figura 20. Evolução da resistência total em função a) do número de horas de exposição no ensaio de nevoeiro salino e b) do número de ciclos no ensaio de AC/DC/AC para as amostras do primário PAA e PAS.

O decréscimo do valor de R_T no início dos testes de envelhecimento, principalmente relacionado com a diminuição da resistência dos poros ocorre logo nas primeiras 19 horas de exposição para ambos os primários. Neste período existe o contacto entre o eletrólito e o substrato evidenciado pela contribuição de dois semicírculos nos diagramas de Nyquist correspondentes (Anexo B). Entre as 19 horas e as 43 horas verifica-se o aparecimento de elemento de *Warburg* para ambos primários o que indica o início das reações eletroquímicas. No caso do PAA, após o inicio destas reações a resistência total diminui gradualmente o que poderá significar que o revestimento poderá ser menos poroso e, por outro lado, que o pigmento anticorrosivo presente neste primário pode ser mais eficiente na sua função de atrasar o desenvolvimento das reações de corrosão, em relação ao que se observa no PAS. Uma vez que, após o inicio das reações de corrosão – aparecimento do elemento de *Warburg*, não se distingue a contribuição de cada um dos semicírculos nos gráficos de Nyquist para ambos primários, não

se pode concluir qual destes fenómenos (relativo ao revestimento ou à interface eletrólito/substrato) poderá ter maior contributo no decaimento da resistência total na fase intermédia e final dos ensaios. Coloca-se ainda a hipótese desta diferença na evolução das resistências totais entre os primários alquídicos estar relacionada com a ligeira diferença de espessura média das amostras; em média a espessura das amostras de PAS é menor do que as de PAA.

Apesar de se verificar que a resistência total exibe uma tendência de evolução diferente para ambos primários, depois do início do ensaio, os resultados aproximam-se e após aproximadamente 200 horas de nevoeiro salino e 200 ciclos de AC/DC/AC o estado de degradação é muito próximo. Ou seja, de uma forma geral, as amostras testadas possuem um desempenho equivalente.

4.4.3 Ensaio Complementar de Caracterização dos Revestimentos

Com o intuito de complementar a caracterização dos primários alquídicos estudados, foram realizadas observações da secção transversal (*cross-section*) no microscópio eletrónico de varrimento (SEM) para comparação da morfologia e organização estrutural dos revestimentos estudados. Adicionalmente foi feita a medição dos ângulos de contacto dos revestimentos com a água para inferir sobre a afinidade dos revestimentos com a mesma.

Microscopia eletrónica de varrimento

Nas Figuras 21 e 22 encontram-se as imagens de SEM que foram consideradas relevantes, obtidas para amostras do primário PAA e PAS que não foram sujeitas a qualquer tipo de envelhecimento acelerado.

(a) (b)

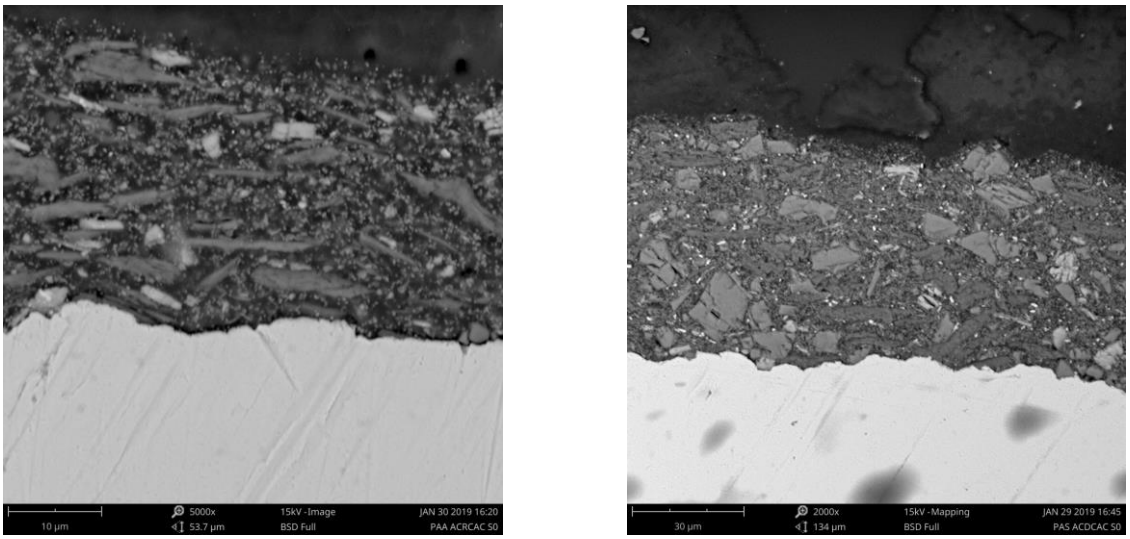


Figura 21. Observações a microscópio eletrónico de varrimento para comparação da morfologia do primário a) PAA e b) PAS.

Na Figura 21 é possível visualizar a organização estrutural dos dois primários alquídicos estudados. Pela observação das imagens, admite-se que a Figura 21 b parece corresponder a uma estrutura mais porosa do que a observada na Figura 21 a. Estas diferenças estruturais podem estar relacionadas com as diferenças da razão PVC/CPVC para estes produtos. O PVC (*pigment volumetric concentration*) é a concentração volumétrica de pigmentos e cargas em relação ao volume total (considerando as cargas, pigmentos e ligante) e o CPVC é o valor crítico deste parâmetro. Neste caso e segundo a informação disponibilizada na CIN, a razão PVC/CPVC é menor para o PAA o que significa que este primário possui uma quantidade de ligante superior para a quantidade de pigmentos e cargas existente e terá, por isso, uma estrutura menos porosa. Este resultado está de acordo com as conclusões obtidas na comparação do desempenho dos dois primários, uma vez que se concluiu que o primário PAS deveria ser um primário mais poroso do que o PAA.

A Figura 22 contém observações realizadas nos provetes P2 e P3 de PAA expostos a 200 horas de nevoeiro salino.

(a) (b)

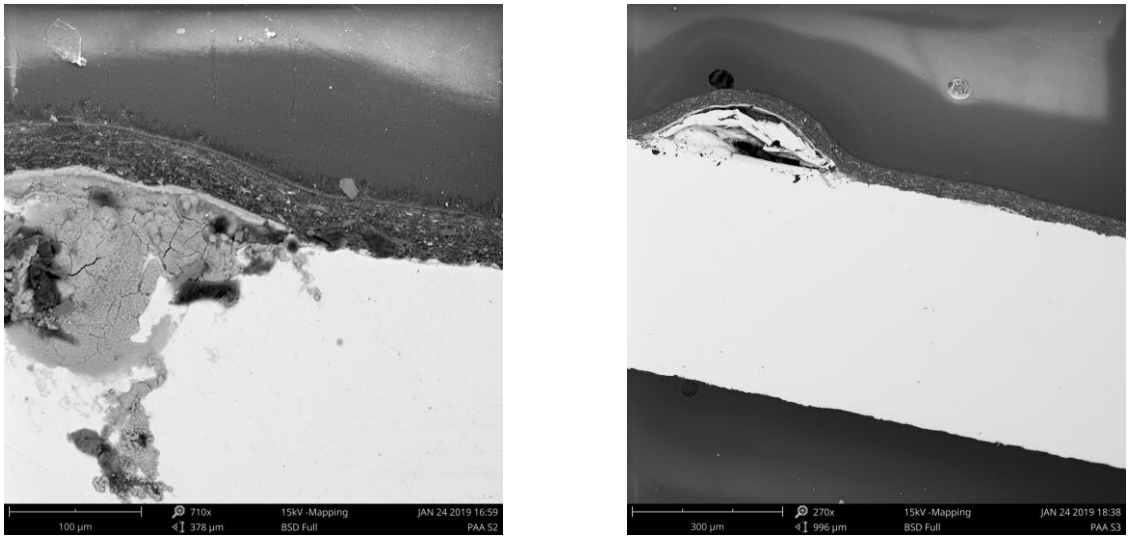


Figura 22. Observações a microscópio eletrónico de varrimento para as amostras a) P2 e b) P3 do primário PAA, expostas a ensaio de nevoeiro salino.

Através da análise da Figura 22 foi possível visualizar a degradação do substrato metálico devido à formação de produtos de corrosão.

Ângulos de contacto

Com o objetivo de comparar a molhabilidade entre os dois primários alquídicos de base solvente e de base aquosa, foram realizados ensaios de medição dos ângulos de contacto (em triplicado) para cada uma das três amostras testadas do primário PAA e PAS.

No tratamento de dados foram considerados os valores registados (de ângulo de contacto) após a fase de espalhamento da gota na superfície da amostra, que decorre nos primeiros instantes em que a gota contacta com a superfície. Os resultados obtidos, considerando a média das três amostras utilizadas para cada primário, encontram-se apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Média dos ângulos de contacto obtidos para os primários PAA e PAS.

Primário	Ângulo de contacto / º
PAA	88,0
PAS	91,0

Os resultados evidenciam que o primário aquoso tem maior afinidade com a gota de água. No entanto, a diferença é pouco significativa, o que está de acordo com o desempenho aproximado que ambos os primários apresentaram nos testes de envelhecimento.

5 Conclusões

Na presente tese foram criticamente comparadas duas técnicas de envelhecimento acelerado aplicadas a revestimentos anticorrosivos: o método eletroquímico AC/DC/AC e o método de envelhecimento convencional em câmara de nevoeiro salino. O comportamento destes revestimentos orgânicos aplicados em chapas aço foi avaliado pelo uso da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, que provou ser uma valiosa técnica de investigação, fornecendo resultados qualitativos e informações quantitativas. Para o efeito os dados do EIE foram ajustados a um circuito equivalente simplificado e os respetivos parâmetros, resistência total e capacitância total, foram determinados e comparados.

Os primários PACE e PAM foram testados com o objetivo de validar os resultados obtidos num estudo realizado anteriormente na CIN. O envelhecimento em câmara de nevoeiro salino das amostras PACE e PAM foi conduzido durante aproximadamente 500 horas e 300 horas de exposição, respetivamente. O envelhecimento eletroquímico destes primários foi realizado pela utilização da metodologia AC/DC/AC com duas etapas de polarização. O procedimento a duas etapas evita a delaminação precoce do revestimento induzida pela produção do gás hidrogênio durante a polarização catódica e promove o ataque eletroquímico do revestimento e do substrato que melhor reproduz a degradação observada para os testes de nevoeiro salino. O ensaio de AC/DC/AC decorreu durante aproximadamente 60 ciclos (20 horas) e 300 ciclos (100 horas) para os primários PAM e PACE, respetivamente. No decorrer deste estudo verificou-se ainda a influência direta da espessura dos revestimentos no desempenho dos mesmos. De uma forma geral, conclui-se que o primário PACE possui um desempenho anticorrosivo superior ao PAM e que o envelhecimento promovido por ambas técnicas é semelhante e correlacionável.

Posteriormente, os primários PAA e PAS foram estudados com o propósito de alargar esta investigação a produtos diferentes dos já estudados uma vez que estes primários possuem uma natureza química diferente dos anteriores e diferenciam-se por serem de base aquosa e solvente, respetivamente. Para além dos métodos de envelhecimento referidos, foram ainda realizados ensaios complementares de caracterização para estes primários: o ensaio de microscopia eletrónica de varrimento e a medição dos ângulos de contacto.

O ensaio em câmara de nevoeiro salino das amostras PAA e PAS decorreu até cerca de 200 horas de exposição. Por sua vez, o ensaio de AC/DC/AC para os dois primários alquídicos foi realizado em apenas uma etapa, com a utilização de uma diferença de potencial de -1.1 V que não provocou a delaminação dos revestimentos. O envelhecimento eletroquímico decorreu durante cerca de 200 ciclos para os dois primários. Conclui-se que o PAA possui um desempenho ligeiramente superior ao PAS no início da exposição o que poderá estar relacionado com a sua menor porosidade, a ação do pigmento anticorrosivo e a influência das espessuras das amostras.

No entanto, o estado das amostras de PAA e PAS no final dos ensaios é equivalente o que permite concluir que, de uma forma geral, possuem um desempenho anticorrosivo semelhante. Estas conclusões são apoiadas pela observação das imagens de SEM e pela diferença entre a concentração volumétrica de pigmentos (PVC) dos primários – que permitiu concluir que o PAS é o mais poroso dos dois primários. Para além disso, foi possível reproduzir os resultados obtidos no ensaio de nevoeiro salino com a utilização da técnica AC/DC/AC.

Por comparação dos resultados obtidos com ambos os métodos, NS e AC/DC/AC, para todos os primários estudados, pode concluir-se que existe uma notória correlação entre os métodos de envelhecimento. Em todos os casos, verifica-se uma diminuição mais acentuada da resistência total no início dos ensaios que é atribuída à redução da resistência dos poros devido à absorção de água. No decorrer da exposição a diminuição deste parâmetro é atribuída ao aumento da área degradada e consequente redução da resistência à transferência de carga. De uma forma geral, o parâmetro capacitância total aumenta no início da exposição. Esta variação é explicada pelo aumento da capacitância do revestimento devido à incorporação de água nos poros do revestimento. Este parâmetro estabiliza no decorrer da exposição para todas as amostras o que foi atribuído à estabilização da capacitância da dupla camada elétrica.

A aplicação do método AC/DC/AC como técnica de envelhecimento acelerado permitiu degradar as amostras de todos os primários estudados, de forma equivalente ao ensaio de nevoeiro salino num intervalo de tempo muito menor. No caso dos primários PACE e PAM, a redução foi de, respetivamente, 500 horas e 300 horas no ensaio de nevoeiro salino para 100 e 20 horas no ensaio de AC/DC/AC. Esta redução também foi significativa para os primários alquídicos, uma vez que o ensaio em nevoeiro salino que durou 200 horas e foi reproduzido em apenas 36 horas de envelhecimento eletroquímico. Desta forma, conclui-se que a técnica AC/DC/AC é uma possível alternativa aos métodos de envelhecimento acelerado convencionais, reduzindo consideravelmente o tempo de avaliação do desempenho dos revestimentos.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

Esta dissertação tinha como objetivo a aplicação de métodos eletroquímicos na caracterização e envelhecimento acelerado de revestimentos anticorrosivos industriais de forma a encontrar uma correlação entre este método e o ensaio de nevoeiro salino. Numa fase inicial, foi comprovada a reprodutibilidade de um estudo realizado anteriormente na CIN e a existência de uma correlação entre o ensaio de NS e o método AC/DC/AC, que apresenta a grande vantagem de reduzir significativamente o tempo necessário para promover o envelhecimento de revestimentos anticorrosivos. Posteriormente, este estudo foi realizado a dois primários com natureza química diferente dos estudados anteriormente e, no qual também se comprovou a utilidade da técnica AC/DC/AC uma vez que proporciona uma degradação semelhante num intervalo de tempo significativamente inferior ao necessário no ensaio de NS. De um modo geral, provou-se a existência de uma correlação entre os métodos de envelhecimento estudados, pelo que o objetivo da presente dissertação foi alcançado.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Com o objetivo de estudar outras potencialidades da técnica EIE na investigação e desenvolvimento de revestimentos, foi iniciado, nesta dissertação, o estudo de caraterização de uma tinta em pó com propriedades de autorregeneração (do inglês "*self-healing*") fabricada na Megadur - a fábrica de tintas em pó da CIN.

As propriedades de autorregeneração de um revestimento podem melhorar o seu desempenho anticorrosivo e sua vida útil. Por definição, os revestimentos *self-healing* possuem a capacidade de reparar danos causados na sua estrutura. Geralmente o mecanismo de regeneração passa por restituir o efeito barreira na zona com defeito ou por inibir as reações de corrosão nas zonas defeituosas do revestimento.

Neste caso, o revestimento foi formulado com uma pequena percentagem de microcápsulas que contêm resina no seu interior. Na ocorrência de um dano na película, espera-se que este intercete algumas microcápsulas e que a resina preencha a zona danificada de modo a ser restabelecida a proteção do substrato metálico por efeito barreira aos agentes corrosivos presentes no meio ambiente [32].

Com este estudo pretendeu-se verificar se a impedância do sistema aumenta ao longo do tempo, após a incidência de um dano na película. Para o efeito, foram testadas duas amostras P1 e P2, que apresentavam 110 µm de espessura de pelicula seca aplicada sobre provetes de aço polido. Foi realizada uma medição EIE inicial para conhecer o estado inicial do

sistema e para verificar se as amostras eram equivalentes. Posteriormente, foi efetuado um dano idêntico na superfície de ambas amostras. No caso do provete P1, foram realizadas medições de impedância após 0 horas e 138 horas e para o provete 2 foi apenas realizada uma medição após 138 horas. Ou seja, não se efetuou a medição de EIE no instante imediatamente a seguir à realização do dano no provete P2. Os diagramas de Nyquist correspondentes às medições de EIE efetuadas antes e após dano, estão representados na Figura 23 a e b, respetivamente.

(a) (b)

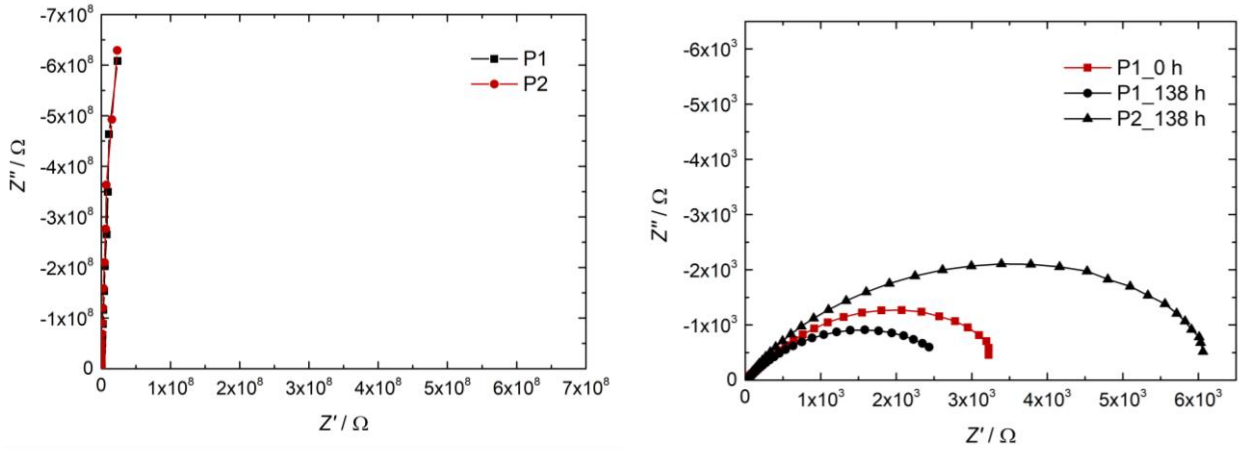


Figura 23. Diagramas de Nyquist obtidos para a amostra de tinta em pó self-healing a) antes e b) após o corte e após 138 h dias de exposição à temperatura ambiental.

No caso da amostra P1, verificou-se uma diminuição do desempenho às 138 horas relativamente ao seu estado após o corte (P1_0 h). No entanto, para o provete P2 verificou-se uma melhoria de desempenho, utilizando como referência a medição realizada após o corte na amostra P1 uma vez que as amostras apresentaram um comportamento semelhante na medição de EIE efetuada antes de se efetuar o corte – Figura 21 a.

Pressupõe-se que o contacto do eletrólito (no ensaio de EIE) imediatamente após o corte na amostra P1 inibiu o seu efeito autorregenerativo. No entanto, verificou-se um aumento na impedância do sistema para a amostra P2, o que confirma uma melhoria do desempenho da amostra após 5 dias da ocorrência do dano. Estes resultados são promissores e permitiram concluir que a espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser uma ferramenta útil na investigação de produtos *self-healing* na CIN.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

A maior limitação sentida no desenvolvimento desta investigação foi o tempo disponível para realizar todos os ensaios, tendo em conta que a maioria dos revestimentos aplicados

possuem um tempo de secagem elevado e que os ensaios de envelhecimento convencional podem ter uma duração de várias semanas.

Outra dificuldade consistiu na falta de reprodutibilidade do desempenho em nevoeiro salino entre os ensaios aplicados nas mesmas condições. Considera-se a hipótese de diferenças de espessura e impurezas serem a causa desta limitação.

Sugere-se como trabalho futuro a normalização das condições de envelhecimento AC/DC/AC através da elaboração de um elevado número de ensaios. Outra abordagem interessante seria testar revestimentos aplicados em esquema de pintura de forma a ocorrer uma evolução mais gradual dos fenómenos para que as medidas de impedância não sejam tão afetadas por fatores como a espessura ou a preparação do substrato das amostras.

6.4 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido nesta dissertação representa um avanço na investigação da possível implementação das técnicas eletroquímicas EIE e AC/DC/AC na caracterização dos revestimentos anticorrosivos produzidos na CIN. A EIE é uma técnica fundamental na caracterização do estado de degradação das tintas. Esta técnica pode ser utilizada como análise complementar aos ensaios convencionais, dando informações quanto ao estado de degradação do sistema antes de existirem evidências visuais. A técnica de AC/DC/AC é um método expedito e correlacionável com o nevoeiro salino na avaliação do desempenho anticorrosivo de revestimentos anticorrosivos. A utilização desta técnica poderá ser útil para a empresa na medida em que permite analisar rapidamente a viabilidade de produtos em desenvolvimento.

Este estágio proporcionou-me adquirir conhecimento científico na área da eletroquímica, aprender sobre a temática das tintas e desenvolver o meu espírito crítico. O desenvolvimento desta dissertação foi uma experiência extremamente enriquecedora e fez-me crescer a nível profissional, social e pessoal.

7 Referências

[1] M. A. Frauches-Santos, C. Albuquerque, M. C. C. Oliveira, e A. Echevarria, «A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos», *Rev. Virtual Quim.*, vol. 6, n. 2, pp. 293–309, 2014.

[2] Eric Linak, Akihiro Kishi, e Vivien Wang, «High-performance anticorrosion coatings», *Speciality Coatings*, 2008.

[3] B. Chico, D. de la Fuente, I. Díaz, J. Simancas, e M. Morcillo, «Annual Atmospheric Corrosion of Carbon Steel Worldwide. An Integration of ISOCORRAG, ICP/UNECE and MICAT Databases.», *Mater. (Basel, Switzerland)*, vol. 10, n. 6, 2017.

[4] S. J. García e J. Suay, «Application of electrochemical techniques to study the effect on the anticorrosive properties of the addition of ytterbium and erbium triflates as catalysts on a powder epoxy network», *Prog. Org. Coatings*, vol. 57, n. 3, pp. 273–281, 2006.

[5] Iupac, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

[6] S. D. Cramer *et al.*, «Corrosion of Titanium and Titanium Alloys», em *ASM Handbook*, vol. 13, p. 675, 2005.

[7] E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, e R. M. Condra, «Fundamentals of Electrochemical Corrosion», ASM International, 2000.

[8] B. N. Popov e B. N. Popov, «Organic Coatings», *Corros. Eng.*, pp. 557–579, 2015.

[9] C. Gnecco, R. Mariano, e F. Fernandes, «Tratamento de superfície e pintura», CBCA, 2003.

[10] A. R. Marrion, Ed., *The Chemistry and Physics of Coatings*. Royal Society of Chemistry, 2007.

[11] A. Amirudin e D. Thieny, «Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals», *Prog. Org. Coatings*, vol. 26, n. 1, pp. 1–28, 1995.

[12] W. M. Bos, Doctoral thesis: *Prediction of coating durability: Early detection using electrochemical methods*, 2008.

[13] M.-G. Olivier e M. Poelman, «Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances», *Recent Researches in Corrosiion Evaluation and Protection*, 2012.

[14] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, e C. Jeffcoate, «EIS studies of coated metals in accelerated exposure», *Prog. Org. Coatings*, vol. 46, n. 2, pp. 149–158, 2003.

[15] «CIN Corporativo». Disponível em: https://www.cin.com/. [Acedido: 14-Nov-2018].

[16] «Electrochemical Impedance Spectroscopy Application Notes». Disponível em: https://www.gamry.com/application-notes/EIS/. [Acedido: 14-Nov-2018].

[17] R. A. Armas, C. A. Gervasi, A. Di Sarli, S. G. Real, e J. R. Vilche, «Zinc-Rich Paints on Steels in Artificial Seawater by Electrochemical Impedance Spectroscopy», *CORROSION*, vol. 48, n. 5, pp. 379–383, 1992.

[18] S. Shreepathi, A. K. Guin, S. M. Naik, e M. R. Vattipalli, «Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life», *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 8, n. 2, pp. 191–200, 2011.

[19] J. Ludwig, E.; Hillebrand, S.; Hollaender, «Assessing protective layers on metal packaging material by electrochemical impedance spectroscopy», em *Proceedings of the Fifth International Tinplate Conference*, pp. 300–315, 1992.

[20] M. T. Rodríguez, J. J. Gracenea, S. J. García, J. J. Saura, e J. J. Suay, «Testing the

influence of the plasticizers addition on the anticorrosive properties of an epoxy primer by means of electrochemical techniques», *Prog. Org. Coatings*, vol. 50, n. 2, pp. 123–131, 2004.

[21] S. J. García, M. T. Rodríguez, R. Izquierdo, e J. Suay, «Evaluation of cure temperature effects in cataphoretic automotive primers by electrochemical techniques», *Prog. Org. Coatings*, vol. 60, n. 4, pp. 303–311, 2007.

[22] R. P. O'Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella, e F. B. Prinz, *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons, 2006.

[23] P. L. Bonora, F. Deflorian, e L. Fedrizzi, «Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion», *Electrochim. Acta*, vol. 41, n. 7–8, pp. 1073–1082, 1996.

[24] J. Wu, Y. Cui, W. Yuan, J. Wu, e Z. Li, «Rapid Corrosion Testing of Polymer Coated Steel Using a Constant Voltage», *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp. 9919 - 9932, 2015.

[25] F. L. Floyd *et al.*, «Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels», *Prog. Org. Coatings*, vol. 66, n. 1, pp. 8–34, 2009.

[26] S. J. García e J. Suay, «A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC): Application to the optimisation of the cataphoretic and curing parameters of a primer for the automotive industry», *Prog. Org. Coatings*, vol. 59, n. 3, pp. 251–258, 2007.

[27] R. Duraisamy, K. Pownsamy, e G. Asgedom, «Chemical Degradation of Epoxy-Polyamide Primer by Electrochemical Impedance Spectroscopy», *ISRN Corros.*, vol. 2012, pp. 1–10, 2012.

[28] A. C. A. de Vooys, B. Boelen, e D. H. van der Weijde, «Screening of coated metal packaging cans using EIS», *Prog. Org. Coatings*, vol. 73, n. 2–3, pp. 202–210, 2012.

[29] K. N. Allahar, G. P. Bierwagen, e V. J. Gelling, «Understanding ac–dc–ac accelerated test results», *Corros. Sci.*, vol. 52, n. 4, pp. 1106–1114, 2010.

[30] «Portugal — ERICHSEN». Disponível em: https://www.erichsen.de/service-pt/vertriebspartner/portugal. [Acedido: 23-Jan-2019].

[31] M. de Assumpção Pereira-da-Silva e F. A. Ferri, «Scanning Electron Microscopy», *Nanocharacterization Tech.*, pp. 1–35, 2017.

[32] F. Zhang *et al.*, «Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review», *Corros. Sci.*, vol. 144, pp. 74–88, 2018.

Anexo A - Espessura das Amostras

Em todas as amostras utilizadas nos testes de envelhecimento, foram feitas várias medições de espessura de película seca de forma a conhecer a espessura média dos provetes utilizados. A espessura seca de todos os provetes de PACE e PAM (inclusive as amostras padrão) utilizadas nos ensaios em câmara de nevoeiro salino e na aplicação do método AC/DC/AC encontram-se na Tabela A.1.

Tabela A.1. Espessuras de película seca das amostras dos primários PAM e PACE utilizadas nos testes em nevoeiro salino e na aplicação da metodologia AC/DC/AC.

Primário	Teste	$t_{Padrão}$ / µm	t_{P1} / µm	t_{P2} / µm	t_{P3} / µm
PAM	NS	42	42	44	40
	AC/DC/AC	44	43	44	42
PACE	NS	49	63	63	52
	AC/DC/AC	52	56	62	-

Na Tabela A.2 estão apresentadas as espessuras das amostras dos primários PAA e PAS utilizadas nos dois testes de envelhecimento utilizados.

Tabela A.2. Espessuras de película seca das amostras dos primários PAA e PAS utilizadas nos testes em nevoeiro salino e na aplicação da metodologia AC/DC/AC.

Primário	Teste	e_{P1} / µm	e_{P2} / µm	e_{P3} / µm
PAA	NS	46	45	53
	AC/DC/AC	49	50	52
PAS	NS	42	42	45
	AC/DC/AC	41	-	-

Anexo B - Diagramas de Nyquist

Neste anexo encontram-se representados os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras que foram expostas aos ensaios de envelhecimento acelerado dos primários PAM, PACE, PAA e PAS.

B.1 Ensaio de Nevoeiro Salino

Primário PAM

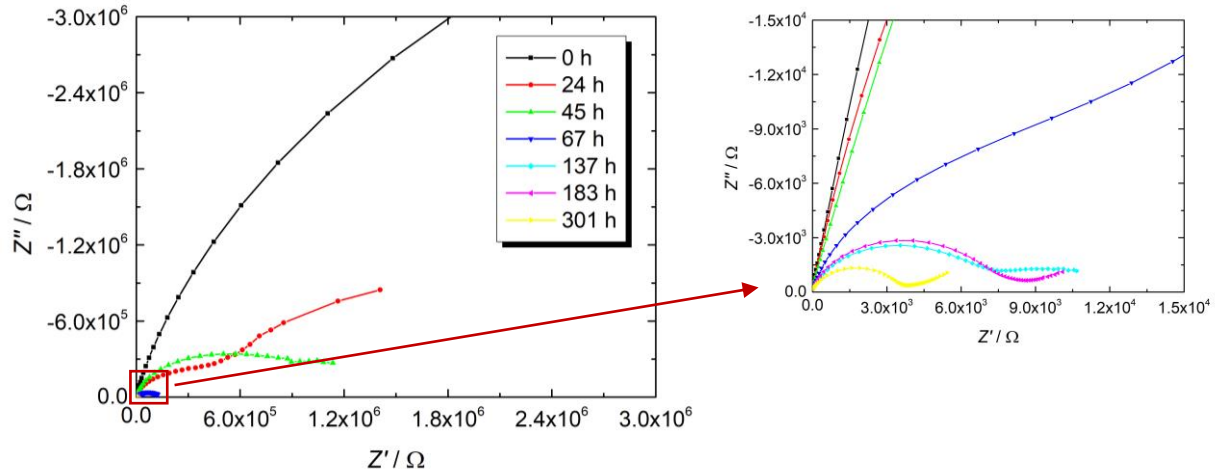


Figura B.1. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P1 do primário PAM sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

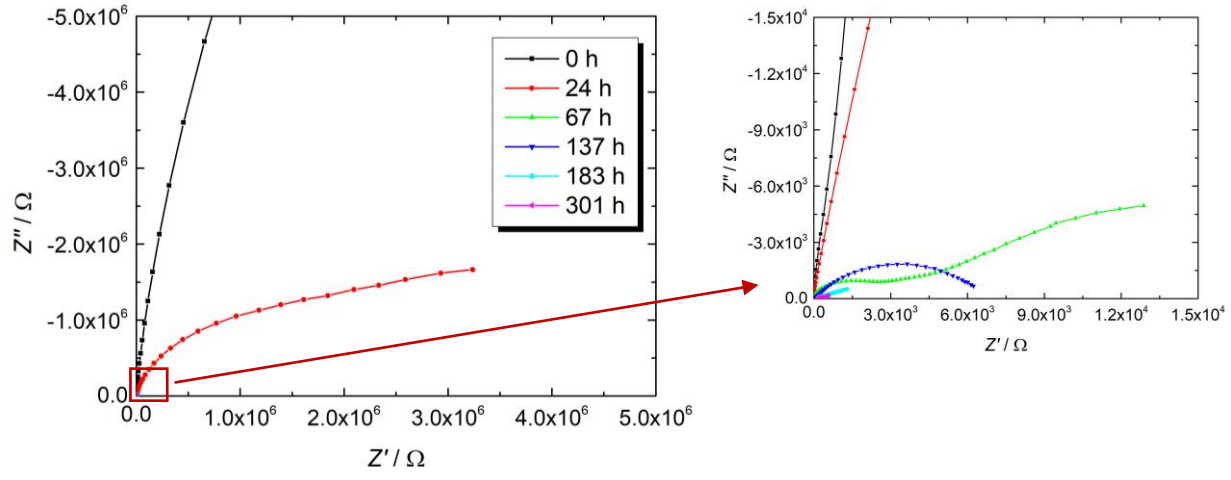


Figura B.2. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P2 do primário PAM sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

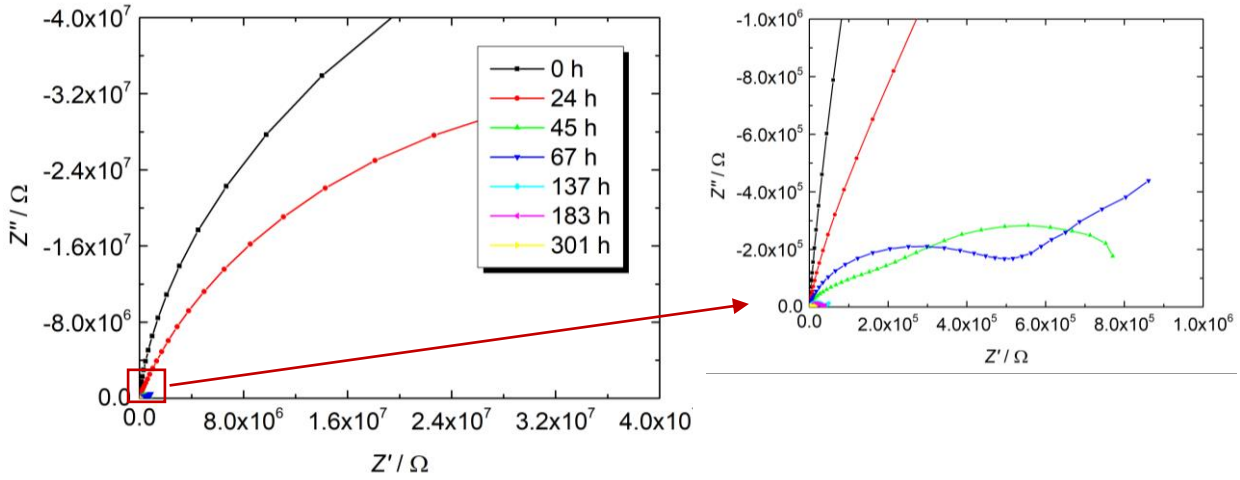


Figura B.3. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P3 do primário PAM sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

Primário PACE

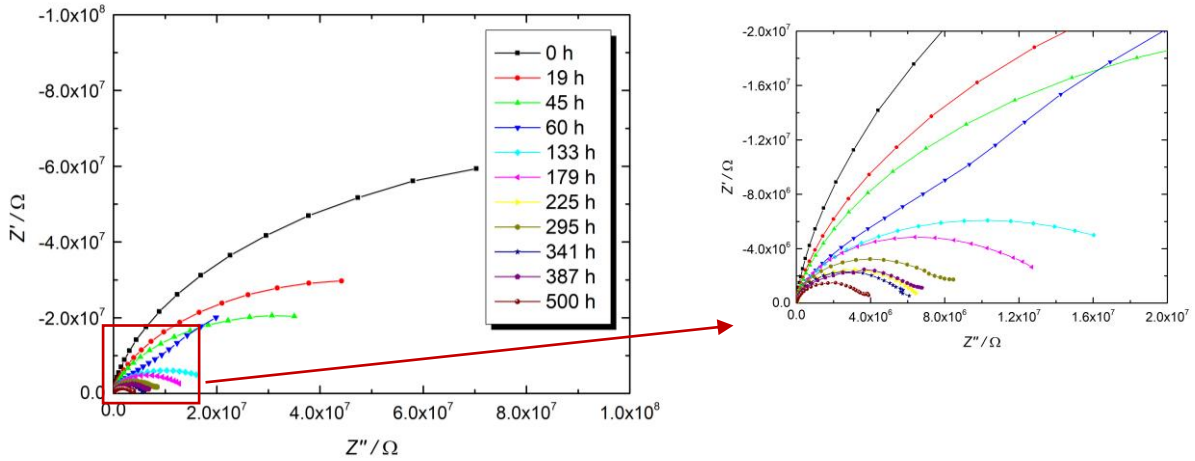


Figura B.4. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P1 do primário PACE sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

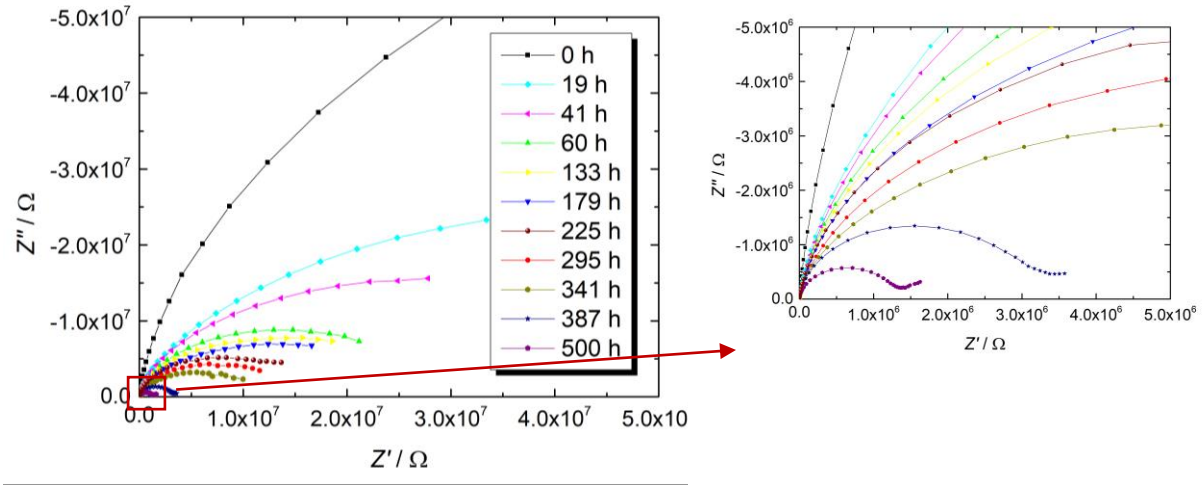


Figura B.5. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P2 do primário PACE sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

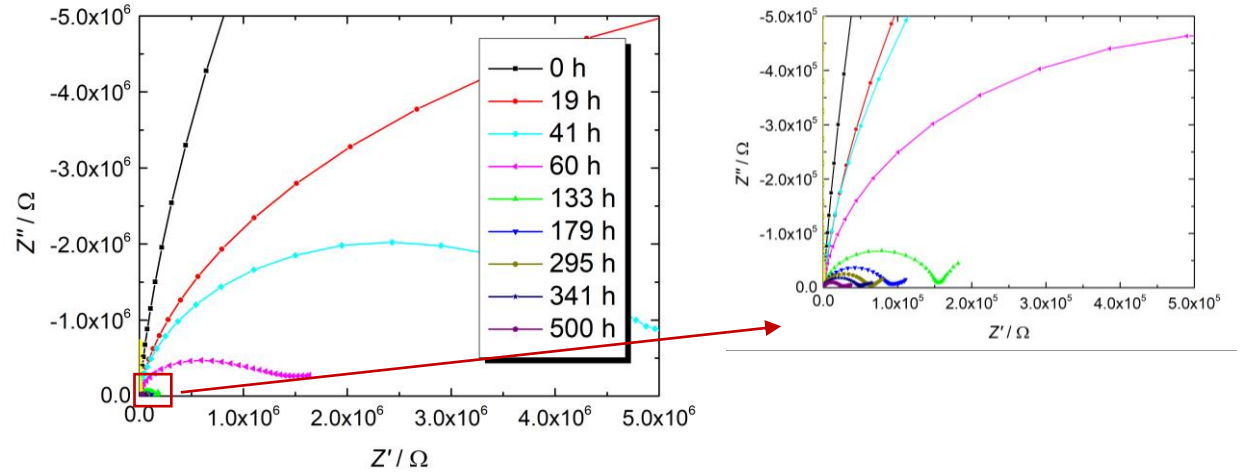


Figura B.6. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P3 do primário PACE sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

Primário PAA

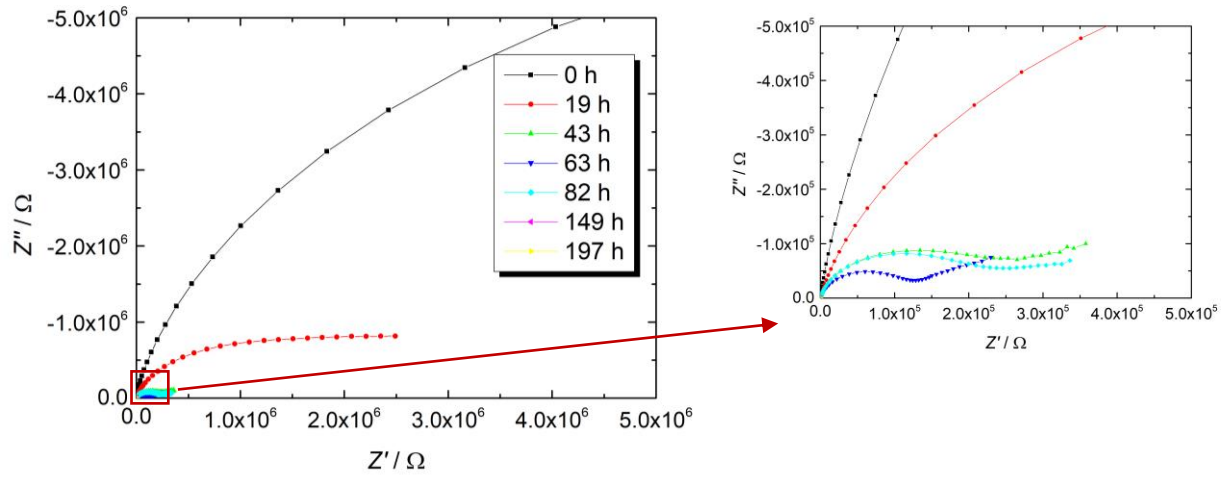


Figura B.7. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P1 do primário PAA sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

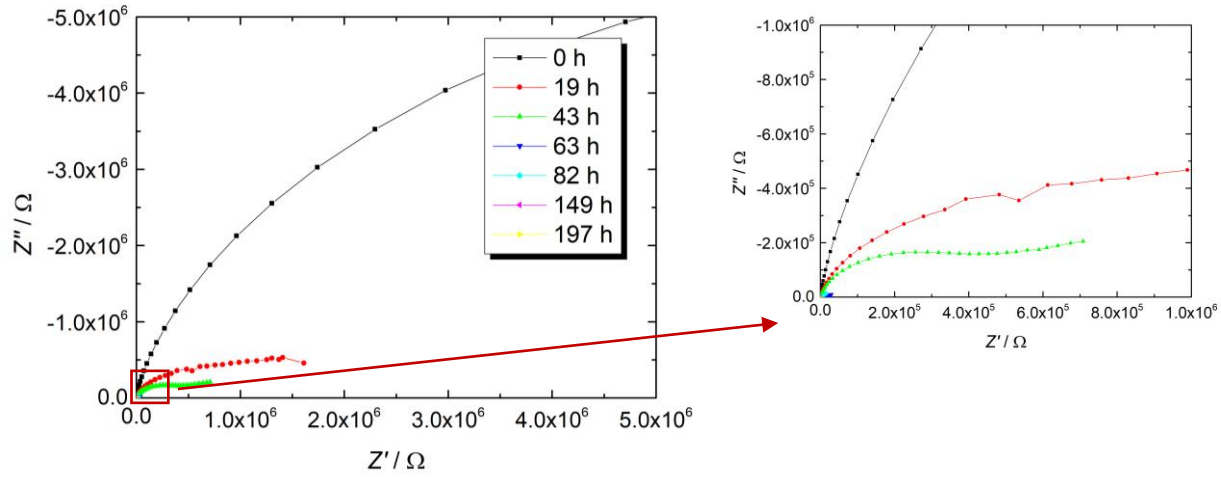


Figura B.8. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P2 do primário PAA sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

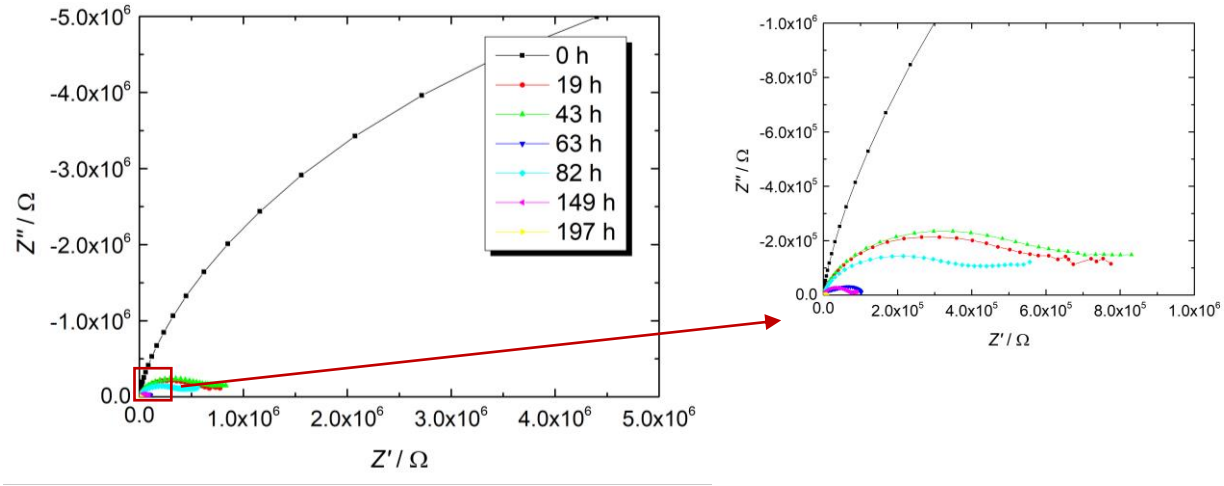


Figura B.9. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P3 do primário PAA sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

Primário PAS

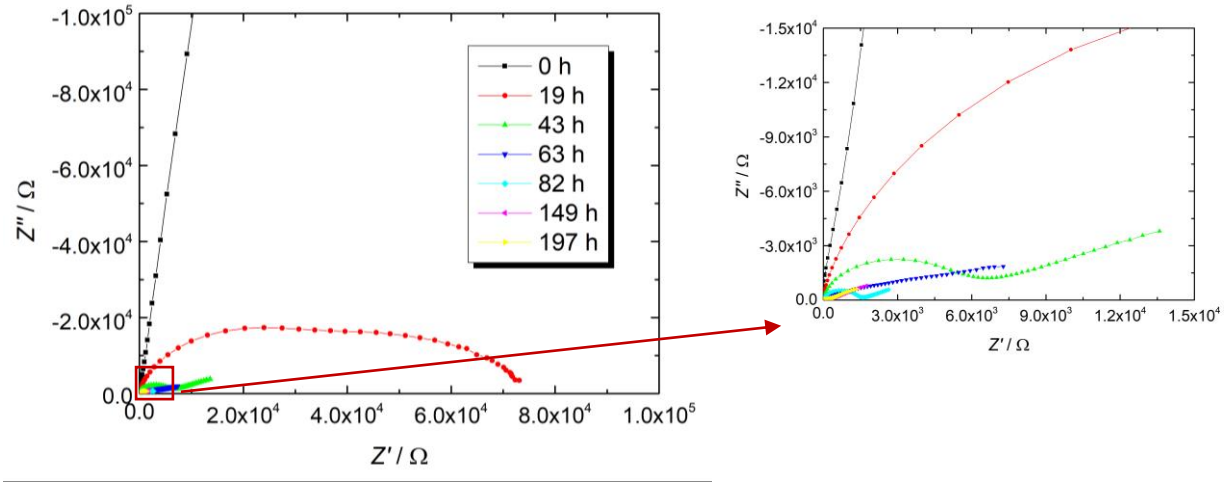


Figura B.10. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P1 do primário PAS sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

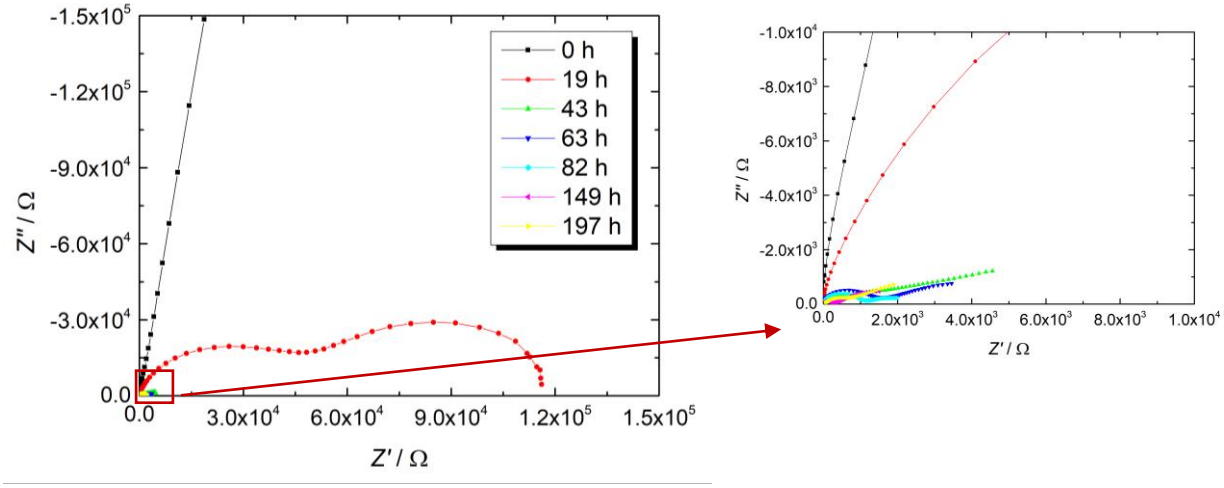


Figura B.11. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P2 do primário PAS sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

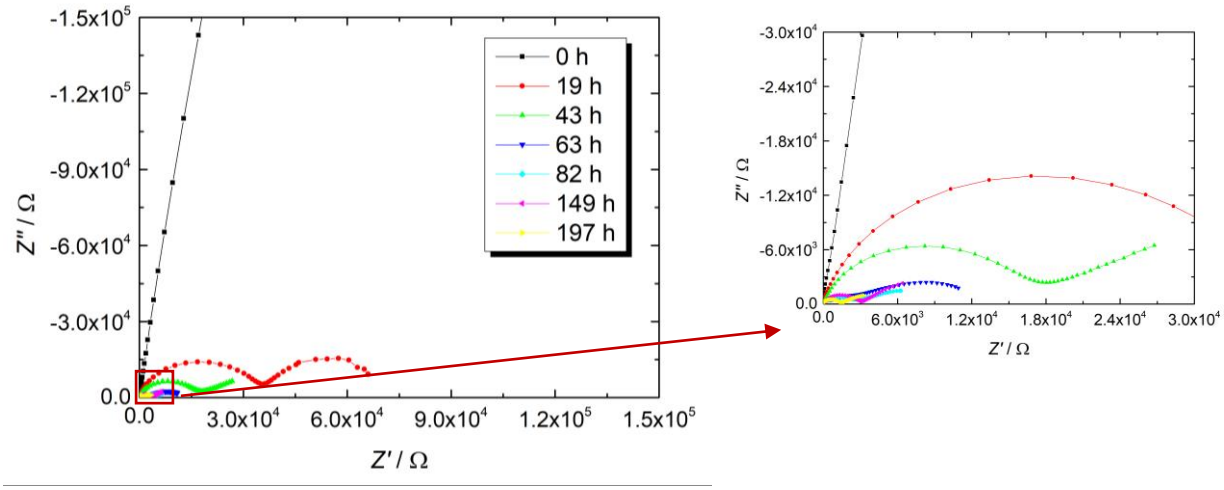


Figura B.12. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P3 do primário PAS sujeita ao ensaio de envelhecimento por exposição em câmara de nevoeiro salino.

B.2 Ensaio de AC/DC/AC

Primário PAM

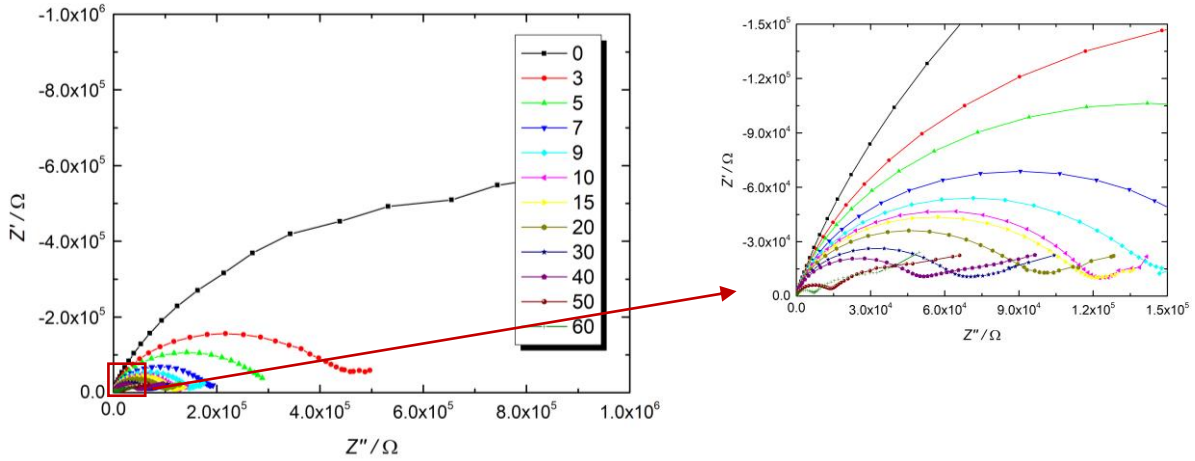


Figura B.13. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P1 do primário PAM sujeita ao ensaio de envelhecimento pela metodologia AC/DC/AC.

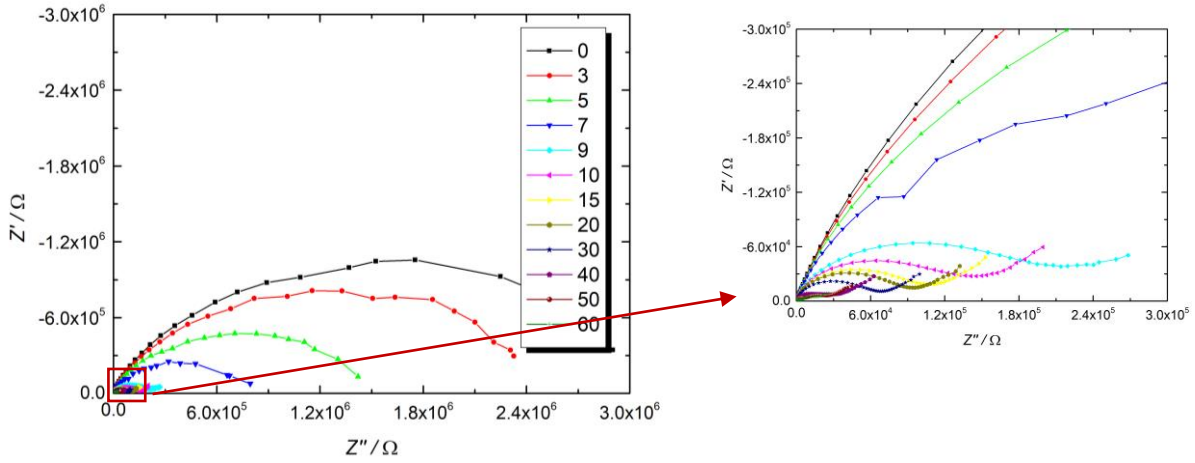


Figura B.14. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P2 do primário PAM sujeita ao ensaio de envelhecimento pela metodologia AC/DC/AC.

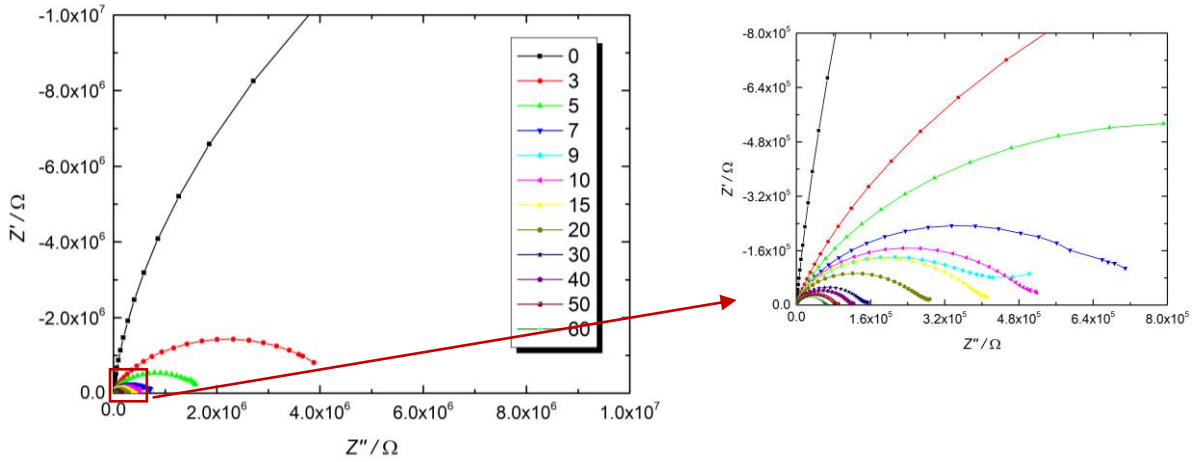


Figura B.15. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P3 do primário PAM sujeita ao ensaio de envelhecimento pela metodologia AC/DC/AC.

Primário PACE

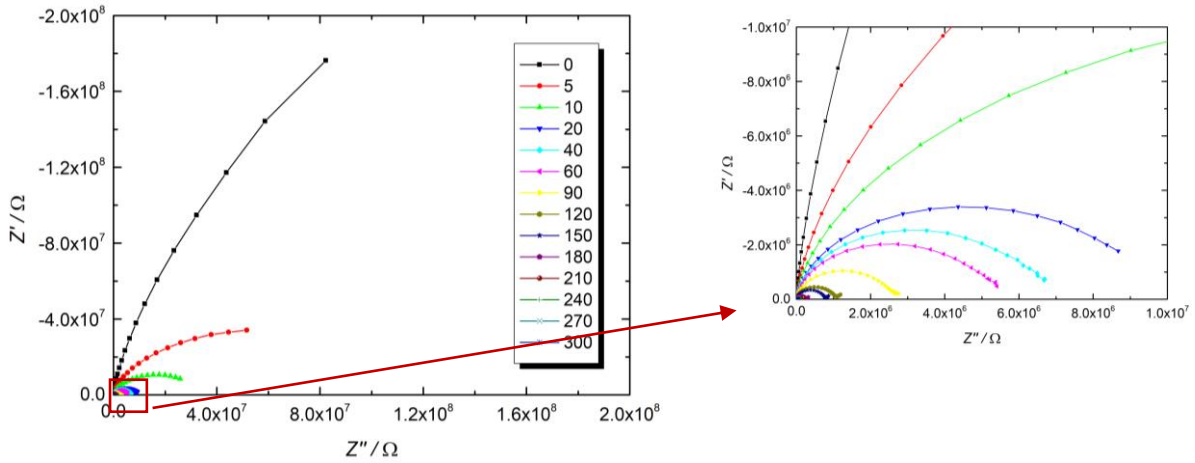


Figura B.16. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P1 do primário PACE sujeita ao ensaio de envelhecimento pela metodologia AC/DC/AC.

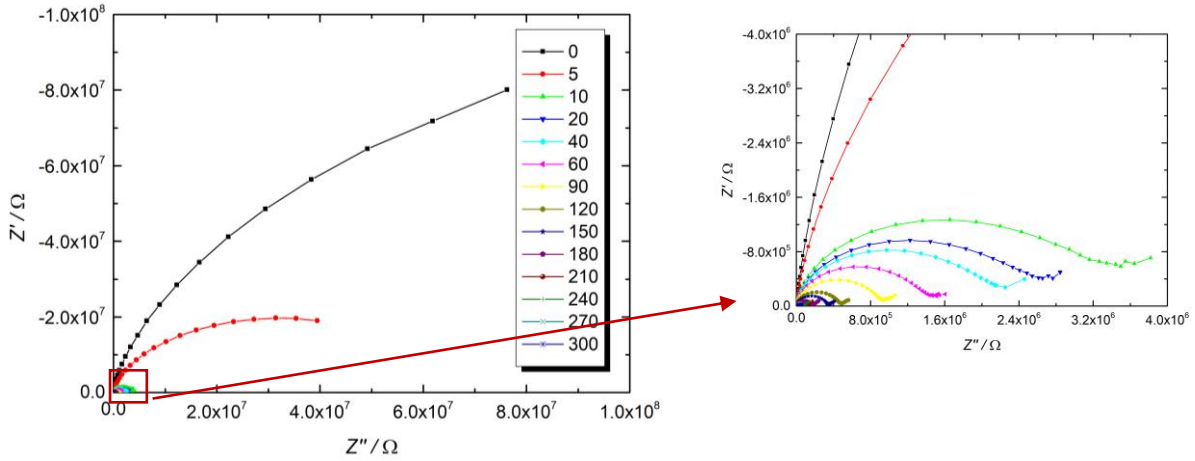


Figura B.17. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P2 do primário PACE sujeita ao ensaio de envelhecimento pela metodologia AC/DC/AC.

Primário PAA

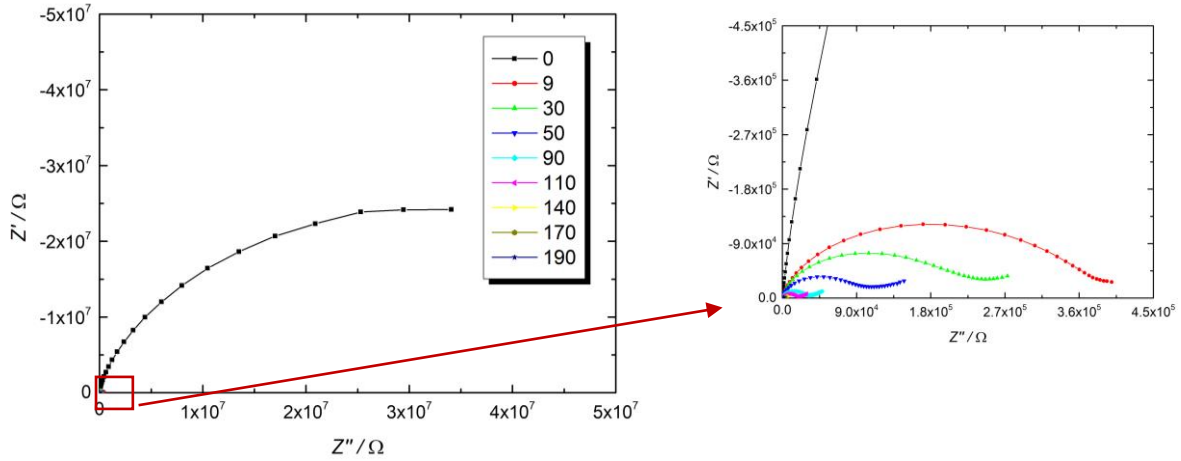


Figura B.18. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P1 do primário PAA sujeita ao ensaio de envelhecimento pela metodologia AC/DC/AC.

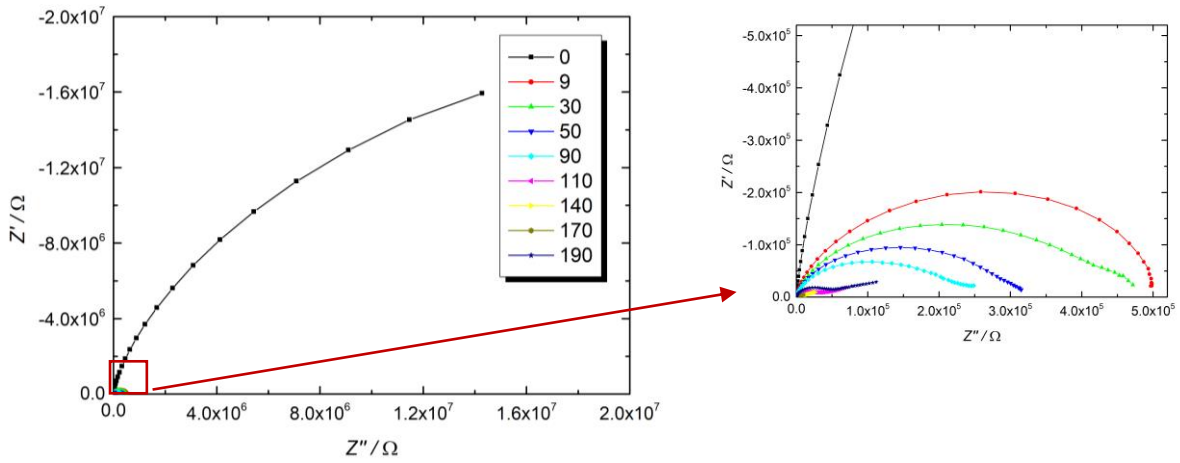


Figura B.19. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P2 do primário PAA sujeita ao ensaio de envelhecimento pela metodologia AC/DC/AC.

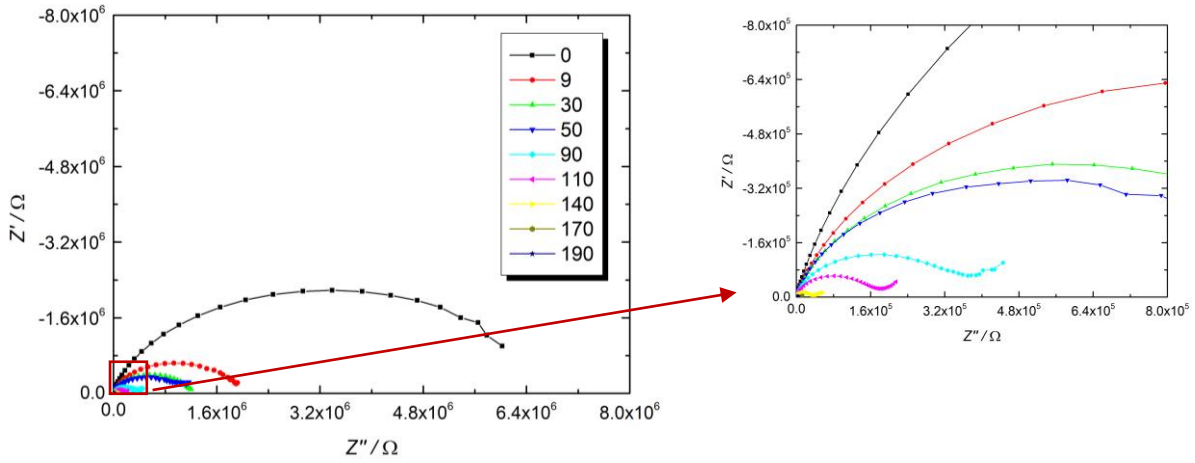


Figura B.20. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P3 do primário PAA sujeita ao ensaio de envelhecimento pela metodologia AC/DC/AC.

Primário PAS

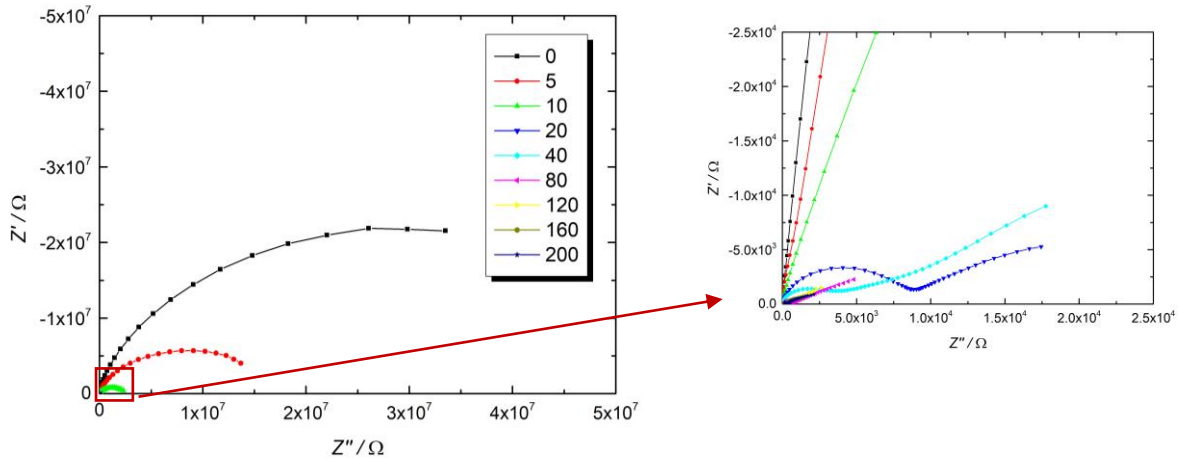


Figura B.21. Evolução do diagrama de Nyquist para a amostra P1 do primário PAS sujeita ao ensaio de envelhecimento pela metodologia AC/DC/AC.

Anexo C - Resistência Total das Amostras de PACE Envelhecidas em NS

A evolução do parâmetro resistência total das amostras do primário PACE envelhecidas em NS encontra-se apresentada na Figura C.1.

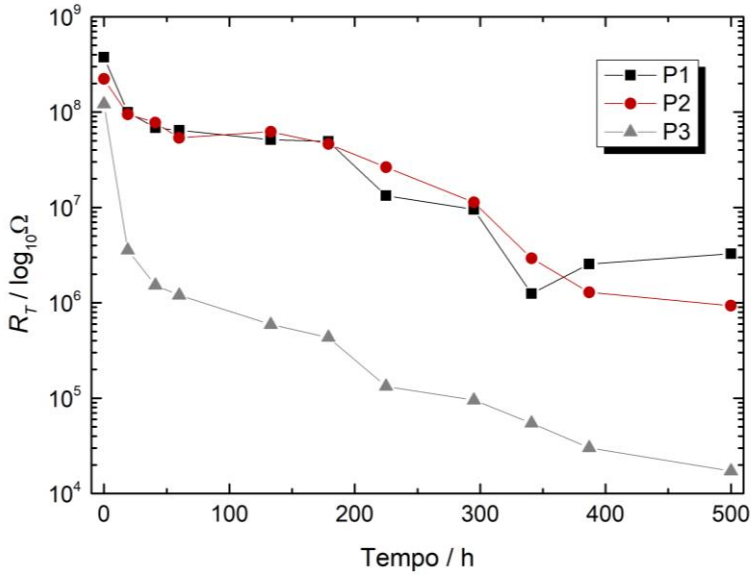


Figura C.1. Evolução da resistência das amostras de PACE em função do número de horas de exposição no ensaio de nevoeiro.