

TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ENVELHECIMENTO ACELERADO DE REVESTIMENTOS INDUSTRIAIS

ANA RITA TEIXEIRA MARQUES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Técnicas eletroquímicas aplicadas ao envelhecimento acelerado de revestimentos industriais

Dissertação de Mestrado

de

Ana Rita Teixeira Marques

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A.



Orientador na FEUP: Doutora Tânia Lopes

Coordenador na CIN: Engenheiro Duarte Martins



outubro de 2020

Agradecimentos

Quando iniciei esta dissertação, não previa o quão desafiante seria desenvolvê-la de modo a corresponder aos objetivos definidos, ou até mesmo superá-los. Foi necessário adaptar, reinventar e transformar as adversidades em oportunidades, o que acabou por tornar esta jornada ainda mais enriquecedora do que seria em condições normais. O trabalho realizado no âmbito desta dissertação contou com apoios e incentivos que foram fundamentais para o seu sucesso, e aos quais estarei eternamente grata.

À CIN, em especial ao Engenheiro João Machado e à Engenheira Fernanda Oliveira, agradeço pela oportunidade de integrar este projeto, pelas sugestões de trabalho, pelo excelente acolhimento e pela constante preocupação.

Ao Engenheiro Duarte Martins, deixo o meu profundo agradecimento por todos os conhecimentos que me transmitiu, pelos conselhos, exigência, apoio incondicional e total disponibilidade que sempre revelou para comigo. Obrigada por acompanhar o meu trabalho e por me inspirar a fazer sempre mais e melhor.

À Doutora Tânia Lopes, expresso o meu sincero agradecimento pelos ensinamentos que me passou, pela disponibilidade, amizade e carinho. O seu contributo foi essencial para o desenvolvimento da minha dissertação. Muito obrigada por todas as palavras de motivação, que foram fundamentais para a evolução do meu trabalho, e por me guiar sempre no caminho certo.

A todos os colaboradores do Centro de Investigação e Desenvolvimento da CIN, em especial aos que integram o departamento de Indústria, agradeço pelo acolhimento fantástico, hospitalidade, simpatia e atenção.

Aos meus pais e namorado, que são o meu porto seguro, agradeço pelo apoio constante, pelo amor incondicional, pela compreensão e por me encorajarem sempre que a hesitação me domina.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional ao longo dos últimos meses.

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 por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Universidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

O fenómeno de corrosão de materiais metálicos representa um elevado impacto económico, estando associado muitas vezes à perda permanente de características mecânicas e estéticas. Atualmente, a forma mais eficaz e económica de atrasar a degradação das estruturas metálicas consiste na aplicação de revestimentos anticorrosivos. Assim, a avaliação do seu desempenho constitui um estudo de elevada importância para a indústria de tintas e vernizes.

Para o efeito, recorre-se a ensaios normalizados de envelhecimento natural e de envelhecimento acelerado. No entanto, os resultados obtidos carecem de objetividade e quantificação. De forma a colmatar estas limitações, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é utilizada para caracterizar o processo de degradação de revestimentos expostos aos métodos de envelhecimento acelerado utilizados convencionalmente (dos quais se destacam o nevoeiro salino (NS) e os ensaios de imersão), bem como fornecer informação relativamente a outros fenómenos resultantes da corrosão.

Assim, a presente dissertação tem como principal objetivo aplicar a técnica de EIE na monitorização rigorosa do processo de degradação de revestimentos anticorrosivos expostos a ensaios de envelhecimento acelerado. Para tal, foram estudados quatro primários anticorrosivos com resinas de natureza química distintas: epóxi-amina (PACE), alquídica-melamina (PAM) e alquídica (PAA e PAS), aplicados individualmente e em esquema de pintura. Primeiramente, foi feita uma análise do histórico de ensaios de NS realizados com estes produtos, de forma a comparar e prever o comportamento de cada um, tendo em conta a influência de fatores como a espessura de película seca de primário e a presença de uma camada de acabamento. Posteriormente, com base nas conclusões retiradas, foram realizados ensaios de imersão com caracterizações periódicas por EIE.

A utilização da técnica de EIE em conjunto com o ensaio de imersão permitiu acompanhar e quantificar os vários fenómenos inerentes à degradação dos revestimentos, concluindo-se que o primário PACE assume o melhor comportamento anticorrosivo, seguido do PAM, do PAA e do PAS. Adicionalmente, verificou-se que a constituição de um esquema de pintura potencia significativamente a proteção do substrato metálico por aumento do efeito barreira e da sua impermeabilidade. Deste modo, comprova-se que a técnica de EIE é um complemento fundamental para uma melhor compreensão dos resultados obtidos pelos métodos de envelhecimento acelerado tradicionais.

Palavras Chave: Corrosão metálica, revestimentos anticorrosivos, nevoeiro salino, imersão, espectroscopia de impedância eletroquímica.

Abstract

The phenomenon of corrosion in metallic materials has a huge economic impact, that is often associated with permanent loss of mechanical and aesthetic properties. Currently, the most effective and economical approach to delay the degradation of metallic structures is the application of anticorrosive coatings. Therefore, the evaluation of their performance has high importance for the paint and varnish industry.

Hence, standard tests of natural and accelerated ageing are used, but the results obtained present a lack of objectivity and quantification. In order to minimize the limitations of conventional ageing tests, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has been used to characterize the degradation process of coatings exposed to the conventional accelerated ageing methods (highlighting the neutral salt spray test - NSS - and the immersion test), as well as providing information regarding other phenomena resulting from corrosion.

This dissertation aims to apply the EIS technique in the monitoring of the degradation process of anticorrosive coatings exposed to accelerated ageing tests. Thus, four anti-corrosion primers with different chemical resins were used: epoxy-amine (PACE), alkyd-melamine (PAM) and alkyd (PAA and PAS), applied in monolayer and paint scheme with the respective finishers. Firstly, an analysis of the history of NSS tests performed with these products was carried out to compare and predict the behaviour of each one, considering the influence of factors such as dry film thickness of the primer and the presence of a finishing layer. Subsequently, based on the drawn conclusions, immersion tests were carried out with periodic EIS characterizations.

The use of the EIS technique together with immersion tests allowed to monitor and quantify the various phenomena inherent to the degradation of coatings, concluding that PACE has the best anti-corrosion behaviour, followed by PAM, PAA and PAS. Additionally, it was found that the constitution of a paint scheme significantly enhances the protection of the metallic substrate by increasing the barrier effect. Thus, it was concluded that the EIS technique is a fundamental complement to better understand the results obtained by traditional accelerated ageing methods.

Keywords: Metal corrosion, anticorrosive coatings, neutral salt spray, immersion test, electrochemical impedance spectroscopy.

Declaração

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

Porto, 19 de outubro de 2020

Ana Rita Teixeira Marques

(Ana Rita Teixeira Marques)

Índice

1	Introdução	1
1.1	A corrosão metálica	2
1.2	O papel dos revestimentos anticorrosivos na proteção do aço.....	5
1.3	Técnicas de caracterização de revestimentos anticorrosivos	9
1.4	Apresentação da empresa	10
1.5	Contributos da autora para o Trabalho	10
1.6	Organização da Tese	11
2	Contexto e Estado da Arte.....	12
2.1	Espetroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	14
2.1.1	Interpretação dos dados de impedância	15
2.2	Metodologia AC/DC/AC	20
3	Materiais e Métodos	22
3.1	Preparação de provetes.....	23
3.2	Ensaio em câmara de nevoeiro salino.....	23
3.3	Ensaio de imersão.....	25
3.4	Ensaio eletroquímico: EIE e AC/DC/AC	25
3.4.1	Espetroscopia de impedância eletroquímica (EIE): critérios de validação.....	26
3.4.2	Modulação de dados de impedância com recurso a circuitos elétricos equivalentes	27
3.4.3	Técnica AC/DC/AC.....	28
4	Resultados e Discussão	29
4.1	Análise de dados de ensaios de NS	29
4.1.1	Influência da espessura de primário na corrosão final	31
4.1.2	Influência da camada de acabamento na corrosão final	32
4.2	Ensaio de imersão.....	34
4.2.1	Ajustes dos dados de impedância obtidos	34
4.2.2	Comparação do desempenho dos primários	35
4.2.3	Influência da camada de acabamento na proteção do substrato metálico	39

4.2.4	Previsão das propriedades anticorrosivas dos revestimentos orgânicos.....	43
5	Conclusões	45
6	Avaliação do Trabalho Realizado	46
6.1	Objetivos Realizados	46
6.2	Outros Trabalhos Realizados	46
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	47
6.4	Apreciação Final	47
7	Referências	48
	Anexo A - Espessuras dos provetes preparados.....	51
	Anexo B - Avaliação do grau de empolamento	53
	Anexo C - Instalações experimentais	54
	Anexo D - Análise de ensaios de NS	55
	Anexo E - Diagramas de Nyquist	56
	Anexo F - Capacitância total dos esquemas de pintura	68

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Mecanismo eletroquímico de corrosão do ferro.</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema água/ferro a 25 °C (adaptada de [8]).</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3 - Variação da porosidade em função da razão PVC/CPVC (adaptada de [13]).</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4 - Esquema de pintura aplicado a um substrato metálico de aço (adaptada de [16]).</i>	<i>8</i>
<i>Figura 5 a) Circuito elétrico equivalente para um revestimento intacto (CEE 1); b) Representação correspondente ao CEE 1 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).</i>	<i>17</i>
<i>Figura 6 a) Circuito elétrico equivalente para um revestimento poroso (CEE 2); b) Representação correspondente ao CEE 2 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).</i>	<i>17</i>
<i>Figura 7 a) Circuito elétrico equivalente para um metal revestido onde existe contacto entre o eletrólito e o metal (CEE 3); b) Representação correspondente ao CEE 3 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).</i>	<i>18</i>
<i>Figura 8 a) Circuito elétrico equivalente para um metal revestido onde existe difusão na interface entre o eletrólito e o metal (CEE 4); b) Representação correspondente ao CEE 4 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).</i>	<i>18</i>
<i>Figura 9 a) Circuito elétrico equivalente de Randles (CEE 5); b) Representação correspondente ao CEE 5 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).</i>	<i>19</i>
<i>Figura 10 - Câmara de nevoeiro salino [48].</i>	<i>24</i>
<i>Figura 11 - Esquema da instalação experimental utilizada para os ensaios de imersão.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 12 - Esquema da instalação experimental utilizada para realizar os ensaios eletroquímicos: A- computador; B- estação eletroquímica; C- gaiola de Faraday; D- célula eletroquímica; E- eletrodo de referência; F- contra eletrodo; G- eletrodo de trabalho (adaptada de [10]).</i>	<i>26</i>
<i>Figura 13 - Estado final dos provetes a nível de corrosão, para cada primário e para cada tipo de ensaio (interno ou académico).</i>	<i>30</i>
<i>Figura 14 - Influência da espessura de camada de primário na corrosão final dos provetes.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 15 - Corrosão final dos provetes aplicados apenas com primário (PACE, PAM, PAA e PAS) e dos provetes aplicados com primário e acabamento (PACE+A, PAM+A, PAA+A e PAS+A).</i>	<i>33</i>
<i>Figura 16 - Ajustes (linhas a cheio) dos diagramas de Nyquist (pontos obtidos experimentalmente) obtidos nos dias 1, 7 e 10 de imersão para o provete P1 do primário PACE.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 17- Evolução da a) resistência total e da b) capacitância total em função do tempo de imersão para os primários PACE, PAM, PAA e PAS.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 18 - Evolução da a) porosidade e da b) absorção de água em função do tempo de imersão para os primários PACE, PAM, PAA e PAS.</i>	<i>38</i>

<i>Figura 19 - Evolução da resistência total em função do tempo de imersão para os produtos a) PACE e PACE+A, b) PAM e PAM+A, c) PAA e PAA+A e d) PAS e PAS+A.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 20 - Evolução da porosidade em função do tempo de imersão para os produtos a) PACE e PACE+A, b) PAM e PAM+A, c) PAA e PAA+A e d) PAS e PAS+A.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 21 - Evolução da absorção de água em função do tempo de imersão para os produtos a) PACE e PACE+A, b) PAM e PAM+A, c) PAA e PAA+A e d) PAS e PAS+A.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 22 - Resistência total para provetes intactos em função da resistência total para provetes com defeito para os primários e para os esquemas de pintura estudados.</i>	<i>44</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Propriedades do revestimento em função da resina selecionada (adaptado de [11]).</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2 - Características dos primários em estudo.</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3 - Graus de corrosão e respectivas percentagens de área superficial oxidada.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 4 - Condições experimentais utilizadas nas caracterizações por EIE.</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 5 - Gamas de espessura de película seca para cada primário anticorrosivo.</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 6 - Parâmetros experimentais utilizados nos ensaios AC/DC/AC.</i>	<i>46</i>

Notação e Glossário

A	Área de contacto da célula eletroquímica	m^2
C	Capacitância corrigida	F
C_0	Capacitância do revestimento no tempo inicial	F
C_{CPE-P}	Fator de achatamento da capacitância	
C_{CPE-T}	Capacitância medida	F
C_{DC}	Capacitância de dupla camada	F
C_R	Capacitância do revestimento	F
C_T	Capacitância total	F
C_t	Capacitância do revestimento no tempo t	F
d	Espessura de película seca	m
$E(t)$	Potencial em função do tempo	V
E_0	Amplitude do sinal de potencial	V
f	Frequência	Hz
$I(t)$	Corrente em função do tempo	A
I_0	Amplitude do sinal de corrente	A
j	Unidade imaginária	
k	Condutividade do eletrólito	$\Omega \cdot m^{-1}$
P	Porosidade	
R	Resistência	Ω
R_C	Resistência total experimental	Ω
R_{CT}	Resistência total teórica	Ω
R_P	Resistência dos poros	Ω
R_S	Resistência do eletrólito	Ω
R_T	Resistência total	Ω
R_{TC}	Resistência à transferência de carga	Ω
R_{TD}	Resistência total em provetes com defeito	Ω
R_{TI}	Resistência total em provetes intactos	Ω
t	Tempo	s
V_B	Volume total de película seca	
V_P	Volume de pigmento/cargas	
Z	Impedância	Ω
Z'	Parte real da impedância	Ω
Z''	Parte imaginária da impedância	Ω
Z_W	Impedância de <i>Warburg</i>	Ω
$ Z $	Módulo da impedância	Ω

Letras gregas

ω	Frequência angular	$rad \cdot s^{-1}$
φ	<i>Water uptake</i>	
ϵ_w	Constante dielétrica da água	
ϕ	Ângulo de desfasamento	°

Lista de Siglas

AC	<i>Alternating Current</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
CPE	Elemento de fase constante
CPVC	<i>Critical Pigment Volume Concentration</i>

DC	<i>Direct Current</i>
EIE	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
NS	Nevoeiro Salino
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
PVC	<i>Pigment Volume Concentration</i>

1 Introdução

A corrosão consiste no processo de degradação de um material devido à ocorrência de reações químicas ou eletroquímicas entre este e o ambiente que o rodeia [1]. A maioria dos metais são instáveis nas condições ambientais que os rodeiam, surgindo na natureza sob a forma de minérios metálicos. Deste modo, a corrosão metálica traduz a tendência natural que os metais possuem para retornar a estados de menor energia [2]. Além do desgaste mecânico, a corrosão metálica é uma das causas mais frequentes de avarias e substituições prematuras em instalações de produção, máquinas e aparelhos de uso geral diverso [2].

O aço (liga metálica constituída essencialmente por ferro e carbono) assume um papel crucial nestas estruturas, pelo que a sua degradação tem um elevado impacto económico. Durante os últimos 50 anos, os custos associados ao fenómeno de corrosão têm sido amplamente estudados e as conclusões retiradas indicam que estes correspondem a uma percentagem de 3 % a 4 % do PIB mundial anual, sendo que 15 % a 35 % desses custos poderiam ser evitados, recorrendo a métodos de proteção anticorrosiva [3].

A proteção com recurso a revestimentos anticorrosivos não é, certamente, o único meio de combater a corrosão, mas é o mais utilizado e económico de todos os possíveis [2]. De forma a garantir a sua eficácia, é de extrema importância avaliar previamente o seu desempenho de forma rigorosa. Para o efeito, a indústria de tintas e vernizes recorre a métodos de envelhecimento acelerado, que permitem antecipar a degradação expectável a longo prazo de estruturas metálicas pintadas com revestimentos anticorrosivos. No entanto, estas técnicas exigem tempos de ensaio muito extensos, e não fornecem informação quantitativa relativamente à evolução da corrosão com o tempo. Assim, para um estudo mais detalhado do processo de corrosão, é necessário utilizar técnicas de caracterização mais expeditas e que complementem os métodos já implementados.

Para colmatar estas limitações, foi desenvolvida a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Esta técnica permite caracterizar as múltiplas reações eletroquímicas que constituem o processo de corrosão e quantificar a ocorrência de outros fenómenos que surgem como resultado da degradação do revestimento. Assim, a EIE constitui uma ferramenta muito útil para complementar os resultados obtidos através dos métodos de envelhecimento tradicionais [4]. Mais tarde, na sequência do interesse em efetuar uma avaliação rápida do desempenho de um revestimento anticorrosivo, surgiu a metodologia AC/DC/AC (*Alternating Current/Direct Current/Alternating Current*), que combina etapas de caracterização por EIE (AC) com etapas de polarização catódica (DC). Esta nova técnica reduz significativamente o

tempo de análise necessário para avaliar sistemas eletroquímicos [4], pelo que a sua implementação na área das tintas e vernizes pode tornar-se extremamente vantajosa.

Deste modo, a presente dissertação visa o estudo do desempenho de primários anticorrosivos aplicados individualmente e em esquema de pintura, recorrendo a ensaios de envelhecimento acelerado convencionais (neste caso, ensaios em câmara de nevoeiro salino (NS) e de imersão) com caracterizações periódicas por EIE. Com o trabalho realizado, pretende-se demonstrar a aplicabilidade da técnica eletroquímica como complemento fundamental para a melhor compreensão dos resultados obtidos pelos métodos de envelhecimento acelerado tradicionalmente utilizados.

1.1 A corrosão metálica

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a corrosão consiste numa reação interfacial irreversível de um material (metálico, cerâmico, polimérico) com o meio envolvente, resultando no consumo do mesmo, ou na sua dissolução para o interior de um outro material presente no meio, comprometendo a sua utilização [5].

Em contacto com o meio ambiente, a maioria dos metais são instáveis (ou quimicamente ativos), uma vez que estes são obtidos através da extração de minérios metálicos que se encontram na natureza sob a sua forma estabilizada. Assim, a corrosão traduz a tendência natural que os metais apresentam para retornar a estados de maior estabilidade química, combinando-se com oxigénio, sulfatos e carbonatos [2].

Devido à heterogeneidade inerente a uma superfície metálica (existência de poros e imperfeições), quando um metal estabelece contacto com uma solução condutora, gera-se de imediato uma diferença de potencial, levando à formação de regiões com potenciais distintos [6]. As zonas de menor potencial correspondem ao cátodo (local onde ocorre redução) e as zonas de maior potencial correspondem ao ânodo (local onde ocorre oxidação). Deste modo, a dinâmica de reações de oxidação-redução, que leva à conversão de metal em produto de corrosão, pode ser equiparada ao que ocorre numa célula eletroquímica composta por dois elétrodos (um ânodo e um cátodo) parcialmente mergulhados num eletrólito [6].

Tendo em conta que o foco desta dissertação assenta na proteção de superfícies de aço, é fundamental compreender o mecanismo eletroquímico de corrosão do ferro, que se encontra representado na Figura 1.

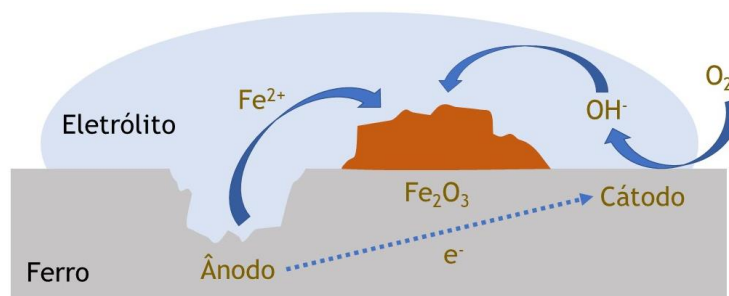
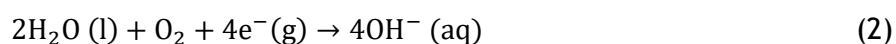


Figura 1 - Mecanismo eletroquímico de corrosão do ferro.

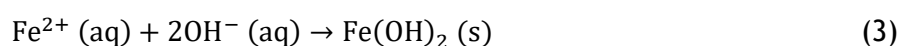
A corrosão do ferro, na presença de água e oxigênio, inicia-se com uma reação de oxidação na zona com maior potencial (o ânodo), onde o ferro metálico é convertido a íons ferro (II), com libertação de elétrons [6]. Esta reação é dada pela Equação 1 [7].



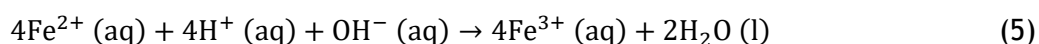
Uma vez que, no ânodo, o potencial é mais elevado, os elétrons libertados são transportados ao longo do substrato até uma região de potencial mais baixo (o cátodo) [6]. No cátodo, os elétrons participam na reação de redução com o oxigênio e a água presentes no meio envolvente de acordo com a Equação 2 [7].



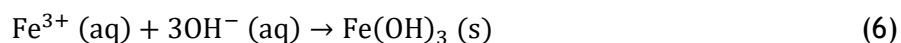
Os íons hidróxido formados migram através do eletrólito e, na interface metal/eletrólito, reagem com os íons ferro (II), formando hidróxido de ferro (II), como demonstra a Equação 3 [7].



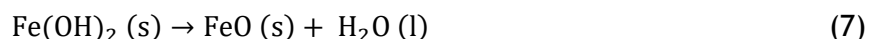
Por outro lado, para um meio suficientemente ácido, os íons ferro (II) podem também reagir com íons hidrogênio resultantes da autoionização da água (Equação 4), dando origem ao íon ferro (III) de acordo com a Equação 5 [8].



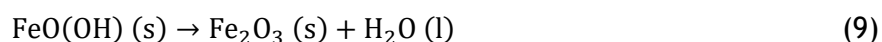
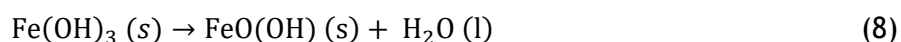
Por sua vez, os íons ferro (III) podem também reagir com íons hidróxido, formando hidróxido de ferro (III), como ilustra a Equação 6 [8].



Para o mecanismo de corrosão, a quantidade de oxigénio presente no meio envolvente determina o produto final predominante [9]. Assim, para uma quantidade de oxigénio reduzida, verifica-se que o hidróxido de ferro (II), obtido através da reação traduzida pela Equação 3, é convertido a óxido de ferro (II), segundo a Equação 7 [9].



Em alternativa, para um meio bastante oxigenado, verifica-se que o hidróxido de ferro (III), obtido através da reação traduzida pela Equação 6, é convertido a óxido-hidróxido de ferro (III), podendo este último ser convertido posteriormente a óxido de ferro (III), como demonstram as Equações 8 e 9, respetivamente [9]. Os produtos resultantes destas duas reações são comumente designados por ferrugem.



A dinâmica do mecanismo de corrosão é altamente dependente das condições do meio envolvente, tais como: humidade relativa, temperatura, acidez, salinidade e presença de poluentes [10]. Nesse sentido, foram criados diagramas de fase isotérmicos (diagramas de Pourbaix) que permitem prever o comportamento eletroquímico de um metal em contacto com água, tendo em conta o potencial de semi-célula, E' , e o pH do meio [6]. Na Figura 2, encontra-se representado o diagrama de Pourbaix para o sistema ferro/água a 25 °C.

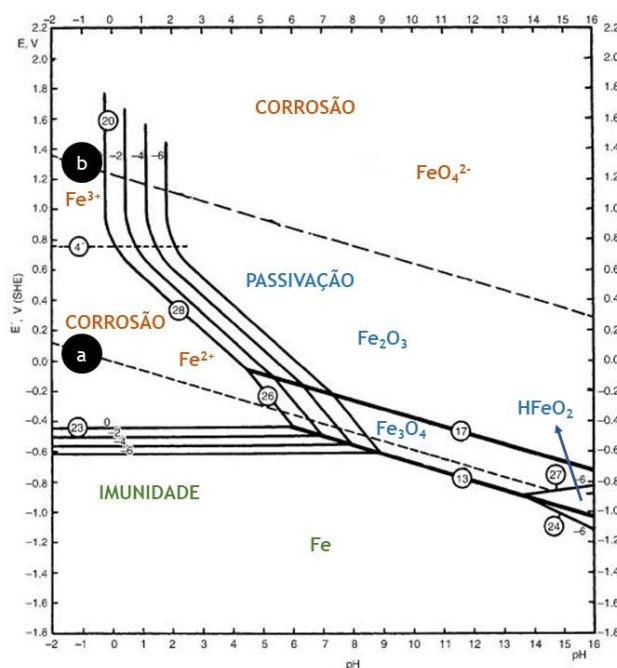


Figura 2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema água/ferro a 25 °C (adaptada de [8]).

Observando a Figura 2, é possível identificar três regiões de comportamento eletroquímico diferentes e alguns elementos fundamentais para a sua interpretação [6]:

- **Imunidade:** zona constituída por valores de potencial e pH que define as condições para as quais o ferro metálico é termodinamicamente estável, não ocorrendo nenhuma reação;
- **Passivação:** representa a gama de valores de potencial e pH para a qual ocorre a formação de um filme de óxido de ferro estável que se deposita no substrato, conferindo alguma proteção contra a corrosão pela sua baixa porosidade e resistência ao transporte de iões e eletrões;
- **Corrosão:** zona constituída por valores de potencial e pH na qual ocorre a formação de iões de ferro estáveis em solução, não havendo qualquer proteção contra a corrosão, resultando em degradação;
- **Linhas numeradas:** representam limites de equilíbrio e reações entre duas ou mais espécies que participam no processo de corrosão;
- **Linhas a tracejado:** representam o equilíbrio químico da água. Abaixo da linha a), forma-se hidrogénio por redução de iões hidrogénio ou de água, enquanto que, acima da linha b), forma-se oxigénio por oxidação de iões hidróxido ou de água.

De um ponto de vista prático, a utilidade deste tipo de diagramas reside na identificação das regiões de potencial de semi-célula e pH onde a corrosão não ocorre (zona de imunidade). Por outro lado, se a fase estável não for o metal, é possível identificar quais os ajustes necessários (no potencial e/ou no pH) para que o equilíbrio do sistema se desloque de forma a evitar a corrosão [6].

1.2 O papel dos revestimentos anticorrosivos na proteção do aço

Um revestimento consiste numa mistura homogénea (líquida ou em pó) de diversos componentes, contribuindo para a beleza, proteção e longevidade dos substratos onde se aplicam. As características dos revestimentos estão diretamente relacionadas com os seus constituintes e com as propriedades conferidas pelos mesmos.

De uma forma geral, a formulação de um revestimento compreende resinas, cargas, solventes, aditivos e pigmentos. As resinas são o componente mais importante na formulação de um revestimento, proporcionando resistência e aderência ao substrato e sendo responsáveis pela formação da película seca e agregação dos restantes componentes. As cargas são substâncias minerais cuja função é, não só tornar o revestimento mais económico, como também alterar ou conferir certas propriedades, tais como a viscosidade, o brilho e a textura. Os solventes são líquidos voláteis responsáveis por dissolver o ligante da tinta. Os aditivos melhoram o desempenho dos revestimentos, atribuindo-lhes propriedades muito

específicas, sendo geralmente designados pela função que lhes é atribuída, tais como anti espuma, anti pele, dispersante, plastificante, entre outras. Por fim, os pigmentos são partículas sólidas agregadas que têm como principais funções conferir cor, opacidade e, em alguns casos, propriedades anticorrosivas [2].

No caso dos revestimentos anticorrosivos, a sua capacidade protetora está, em grande parte, diretamente relacionada com o tipo de resina selecionado. Na Tabela 1, encontram-se resumidas as resinas presentes nas formulações dos produtos em estudo, bem como algumas das propriedades mais importantes que lhes são inerentes.

Tabela 1 - Propriedades do revestimento em função da resina selecionada (adaptado de [11]).

Resina	Propriedades do revestimento		
	Aderência	Resistência química	Resistência mecânica
Epóxi-amina	Excelente	Excelente	Excelente
Alquídica	Regular	Regular	Regular
Alquídica-melamina	Boa	Boa	Boa

Os sistemas epóxi-amina são constituídos por dois componentes: um componente epóxi e um agente de cura ou endurecedor (amina), sendo reconhecidos pelo seu excelente comportamento anticorrosivo [2, 12]. Uma resina alquídica (em particular, de secagem oxidativa) é constituída por um polímero alquídico e óleos com poder secativo. Deste modo, a cura é conseguida por oxidação por intermédio do oxigénio atmosférico, não sendo, por isso, necessário recorrer a endurecedores para que haja formação de película seca. Apesar da sua extrema versatilidade e flexibilidade, este tipo de resina possui, geralmente, um desempenho anticorrosivo inferior aos sistemas epóxi [11, 13]. Por fim, a resina alquídica-melamina resulta da reação entre um polímero alquídico e um agente de cura (melamina), que ocorre quando sujeitos a temperaturas elevadas. Neste caso, o polímero alquídico não é modificado com um óleo com poder secativo, uma vez que a cura é obtida por reação química com a resina de melamina. De uma forma geral, esta combinação resulta na formação de uma película de revestimento com uma resistência (química e mecânica) superior e uma melhor aderência a substratos metálicos que a dos sistemas de cura por oxidação [11].

Os revestimentos com funções anticorrosivas podem ser divididos em três grupos principais, de acordo com os mecanismos de proteção que apresentam [2, 11]:

- **Revestimentos barreira:** possuem geralmente uma maior quantidade de ligante e pigmentação inerte (por exemplo, alumínio lamelar e outras cargas, tais como talco e mica), o que limita a porosidade e dificulta a difusão de água e oxigénio, permitindo

isolar o substrato de agentes corrosivos através da formação de uma barreira com baixa permeabilidade;

- **Revestimentos sacrificiais:** incluem na sua composição um metal electroquimicamente mais ativo que o material do substrato (por exemplo, zinco em pó), sendo que o metal atua como ânodo de sacrifício e o substrato permanece protegido;
- **Revestimentos inibidores:** a proteção é conseguida através da presença de inibidores de corrosão (por exemplo, pigmentos anticorrosivos baseados em fosfato de zinco), que são transportados até à superfície metálica, onde formam uma película passivante que protege o substrato da corrosão.

É importante referir que, se a proteção for somente por barreira, o processo de corrosão inicia-se no momento em que o eletrólito atinge a superfície metálica. Assim sendo, se existir um mecanismo de proteção adicional (sacrificial ou inibidor), a vida útil do revestimento será prolongada, retardando o início da corrosão.

Uma característica muito importante dos revestimentos anticorrosivos é o *PVC* (*Pigment Volume Concentration*). O *PVC* é definido como a relação, em percentagem, do volume de pigmentos/carga (V_P) para o volume total da película seca, considerando pigmentos/cargas e ligante (V_B), tal como demonstra a Equação 10. Quando a quantidade de ligante é a estritamente necessária para preencher todos os espaços vazios entre as partículas de pigmentos, atinge-se o *PVC* crítico (*CPVC*) [13].

$$PVC (\%) = \frac{V_P}{V_P + V_B} \times 100 \quad (10)$$

Para cada revestimento em particular, existem gamas típicas de valores de razão *PVC/CPVC* apropriadas para a obtenção das propriedades desejadas [14]. Assim, para uma dada formulação, se a razão *PVC/CPVC* for inferior a 1, significa que o volume que o ligante ocupa na película seca é superior ao ocupado pela pigmentação, levando à formação de um filme pouco poroso [13]. Analogamente, caso este valor seja superior a 1, significa que a quantidade de ligante não permite preencher todos os espaços vazios entre as partículas de pigmento, o que resulta na formação de uma película mais porosa [15]. Esta relação encontra-se demonstrada na Figura 3, onde a seta vermelha assinala o intervalo de valores de *PVC/CPVC* característicos dos produtos em estudo.

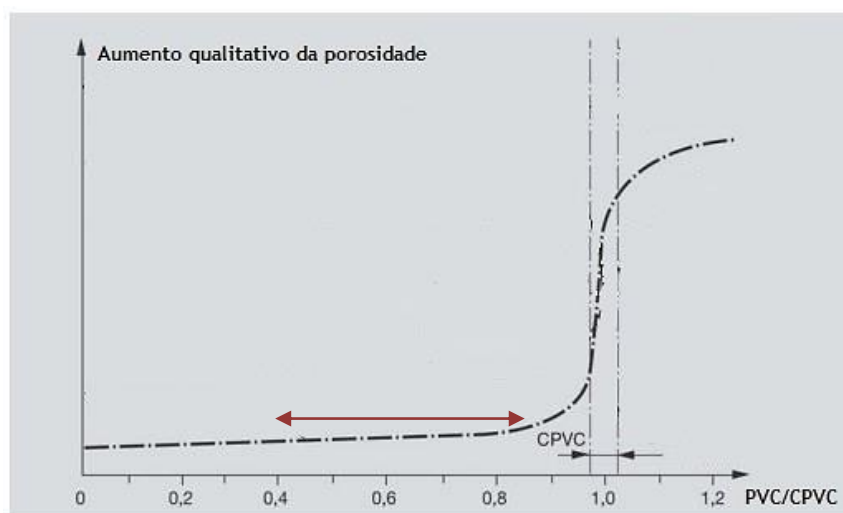


Figura 3 - Variação da porosidade em função da razão PVC/CPVC (adaptada de [13]).

Assim, pela observação da Figura 3, rapidamente se verifica que, para a gama de razões *PVC/CPVC* consideradas, é expectável que as porosidades iniciais dos primários variem entre si, uma vez que possuem diferentes valores de *PVC/CPVC*, o que lhes confere menor ou maior porosidade. Adicionalmente, é de esperar que a porosidade aumente de forma mais ou menos acentuada, à medida que a degradação do metal revestido evolui, conforme o comportamento de cada primário e o seu respetivo valor de *PVC/CPVC*, dado que a um menor *PVC/CPVC* está associada uma menor porosidade.

Para garantir uma proteção anticorrosiva eficaz, é comum aplicar-se um esquema de pintura especialmente idealizado para o tipo de metal a proteger [16]. É de salientar que a superfície a proteger deve ser previamente tratada, de forma a eliminar todas as impurezas presentes e a promover uma melhor aderência do revestimento [11]. Na Figura 4, encontra-se representado um exemplo de um esquema de pintura para a proteção do aço.



Figura 4 - Esquema de pintura aplicado a um substrato metálico de aço (adaptada de [16]).

Este sistema é constituído por três camadas de produtos distintos com diferentes funções, mas que se complementam entre si, para oferecer a máxima proteção ao substrato [16]. O primário é o produto que fica em contacto direto com o substrato e, por essa razão, é fundamental que a sua escolha seja adequada ao material no qual será aplicado. Esta camada confere aderência e proteção anticorrosiva, penetrando em todas as irregularidades da

superfície e estabelecendo um contacto efetivo com o substrato [10]. A camada intermédia nem sempre é aplicada, sendo que as suas principais funções consistem em aumentar a espessura total do esquema de pintura, dificultar a difusão de agentes corrosivos e garantir uma boa aderência entre o primário e o acabamento [7]. O acabamento é a camada que finaliza o esquema de pintura, contactando diretamente com o meio envolvente. Este produto é responsável por conferir a cor, o brilho e a textura pretendidos, bem como oferecer resistência mecânica e à intempérie [10, 16]. No contexto da presente dissertação, os esquemas de pintura estudados contemplaram a aplicação de primário e acabamento, não havendo camada intermédia a considerar.

1.3 Técnicas de caracterização de revestimentos anticorrosivos

Uma vez que os revestimentos anticorrosivos desempenham um papel crucial na proteção de estruturas metálicas, é fundamental assegurar a sua durabilidade perante uma exposição contínua às condições ambientais do meio envolvente.

A avaliação do desempenho de revestimentos com recurso a ensaios de envelhecimento natural é um processo moroso, sendo necessário aguardar longos períodos de tempo (geralmente vários anos) para ser possível retirar algumas conclusões [7]. Para colmatar este problema, a indústria de tintas e vernizes recorre a ensaios de envelhecimento acelerado cujo objetivo é acelerar a degradação dos revestimentos, impondo um fator de intensidade repetível e mensurável, em relação às condições climatéricas que retratam a realidade. É importante realçar que o objetivo desta metodologia é unicamente acelerar o processo de corrosão (isto é, sem o modificar), sendo fundamental assegurar uma clara correlação entre os seus resultados e os de envelhecimento natural [17].

Existem atualmente vários ensaios de envelhecimento acelerado que são aplicados frequentemente na indústria de tintas e vernizes, dos quais se destacam o ensaio em câmara de nevoeiro salino e os testes de imersão [10]. Apesar de permitirem uma importante redução do tempo de ensaio relativamente aos ensaios de envelhecimento natural, continuam ainda a exigir dias, semanas, ou até mesmo meses até à sua conclusão. Além disso, uma outra limitação destas técnicas reside na falta de informação acerca dos fenómenos envolvidos nos processos de corrosão. Assim, para obter informação adicional, torna-se importante o recurso a técnicas de caracterização complementares, das quais se destacam as técnicas eletroquímicas (em particular, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)). Esta técnica é não destrutiva e permite monitorizar as alterações que ocorrem na interface revestimento/substrato metálico ao longo de fenómenos de stress e/ou degradação, constituindo uma ferramenta muito útil, quando combinada com ensaios de envelhecimento acelerado [17].

Mais tarde, como resposta ao desejo de avaliar o desempenho de um revestimento anticorrosivo de forma ainda mais rápida (numa questão de horas) e expedita, surgiu uma metodologia de envelhecimento acelerado eletroquímico denominada por AC/DC/AC. Esta técnica articula fases de caracterização por EIE com fases de polarização catódica, possuindo como grande vantagem a diminuição significativa do tempo necessário para a degradação do sistema em estudo [18].

1.4 Apresentação da empresa

A presente dissertação foi desenvolvida na sede da CIN - Corporação Industrial do Sorte, S.A, localizada na Maia. Esta empresa, fundada em 1917, faz parte do grupo CIN, que é atualmente composto por 10 unidades de produção situadas em Portugal, Espanha, França, Angola e Moçambique [19].

O grupo CIN, com mais de 100 anos de existência, lidera o mercado nacional desde 1992 e o mercado ibérico desde 1995. Dedicar-se exclusivamente à produção e comercialização de tintas e vernizes, atuando em três principais segmentos de mercado: Construção Civil, Indústria e Proteção Anticorrosiva [19]. Com o desejo constante de inovar, aliado à preocupação com o meio ambiente, a CIN assume um compromisso no sentido de minimizar o impacto ambiental da sua atividade e, simultaneamente, dar a conhecer produtos mais eficientes, com o objetivo máximo de satisfazer as necessidades dos clientes.

A nível internacional, a CIN atingiu um patamar de reconhecimento elevado, sendo considerada a 16.^a maior produtora de tintas e vernizes a nível europeu e a 47.^a a nível mundial, de acordo com os dados publicados pelas revistas *European Coatings Journal* e *Coatings World Journal* (edições de 2020) [20, 21].

1.5 Contributos da autora para o Trabalho

No âmbito da investigação e desenvolvimento, as grandes produtoras de tintas e vernizes (nas quais a CIN se insere) recorrem, atualmente, a ensaios de envelhecimento acelerado para avaliar o desempenho dos revestimentos anticorrosivos que estudam, desenvolvem e comercializam. Porém, estes testes acarretam como desvantagens os longos tempos de ensaio e a carência de informação acerca das alterações que ocorrem na interface revestimento/substrato metálico a nível dos fenómenos de corrosão inerentes.

Assim, o principal foco desta dissertação surge do interesse da empresa em adquirir informação pormenorizada acerca dos processos de corrosão metálica, através da técnica de EIE: uma metodologia que permitiu não só prever o comportamento assumido pelos vários produtos em estudo, mesmo antes de estes serem submetidos a ensaios de envelhecimento acelerado, mas também caracterizar o seu desempenho ao longo dos ensaios, obtendo-se resultados quantitativos e rigorosos.

Posteriormente, a técnica de envelhecimento eletroquímico AC/DC/AC foi aplicada para dar continuidade a um estudo anteriormente realizado na CIN, com o objetivo de diminuir o tempo de degradação de um dos revestimentos estudados (PAA). Deste modo, a implementação destas técnicas permite, não só diminuir o tempo do processo de controlo de qualidade de produtos com uma posição bem definida no mercado, mas também para melhorar o *time to market* de produtos que estejam ainda em fase de desenvolvimento.

1.6 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se organizada em seis capítulos. O capítulo 1 introduz brevemente os conceitos associados à corrosão metálica, a proteção anticorrosiva com recurso a revestimentos orgânicos e os métodos existentes que permitem estudar e caracterizar a evolução da corrosão ao longo do tempo. Neste capítulo é também apresentada a CIN e os principais contributos do presente trabalho para a empresa. No capítulo 2 é feita uma contextualização da problemática da corrosão, que constitui a motivação para este trabalho, seguindo-se o estado da arte dos métodos de envelhecimento acelerado tradicionais, das técnicas eletroquímicas recentemente descobertas e da modulação dos resultados por circuitos elétricos equivalentes. No capítulo 3 constam os materiais, equipamentos, instalações experimentais e métodos utilizados para realizar o trabalho experimental proposto. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados provenientes dos estudos realizados. Por fim, o capítulo 5 resume as conclusões retiradas do trabalho desenvolvido e a avaliação final do projeto encontra-se no capítulo 6.

2 Contexto e Estado da Arte

A proteção de superfícies metálicas com recurso a revestimentos anticorrosivos constitui o método selecionado por excelência para o efeito. Como tal, é do interesse dos grandes fabricantes de tintas e vernizes que os seus produtos correspondam às expectativas do consumidor, particularmente no que diz respeito à durabilidade do revestimento e capacidade de proteção do substrato no qual é aplicado.

Uma forma de testar a resistência dos revestimentos anticorrosivos é a realização de métodos tradicionais de envelhecimento acelerado. Neste tipo de ensaios, as amostras são sujeitas a condições padronizadas de temperatura, radiação ultravioleta, humidade, entre outras. Os testes mais comuns foram desenvolvidos entre 1910 e 1920 [22, 23], de entre os quais se destacam os variados testes cíclicos (Prohesion e QUV), os testes de imersão e os ensaios em câmara de nevoeiro salino. No entanto, os longos tempos de ensaio e a insuficiência de informação relativa ao processo de corrosão despoletaram a procura de métodos alternativos.

Assim, surgiram as técnicas eletroquímicas, nomeadamente a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e, mais tarde, a técnica de AC/DC/AC. A interpretação dos dados de impedância obtidos é conseguida através de modelos de circuitos elétricos equivalentes (CEEs), nos quais os diferentes elementos elétricos são agrupados, e que permitem descrever com rigor a cinética de reações eletroquímicas e fenómenos de transporte de massa [24].

Durante a década de 1980, foram desenvolvidos os primeiros estudos da corrosão em metais revestidos com recurso à técnica de EIE. Mansfeld et al. [25], bem como Murray e Moran [26], reportaram a utilização da técnica com o objetivo de descrever detalhadamente o processo de corrosão num sistema revestimento/substrato metálico, recorrendo à análise dos dados de impedância através de modulação por CEEs. Com estes estudos, demonstraram a utilidade da metodologia para acompanhar o fenómeno da corrosão, principalmente na interface revestimento/substrato metálico. Até ao fim do século XX, foram publicados trabalhos com o mesmo intuito, nos quais se reforça que esta técnica eletroquímica é uma ferramenta poderosa no estudo da degradação de metais revestidos, permitindo quantificar com sucesso os vários fenómenos que ocorrem durante o processo de corrosão [27, 28].

Já na década de 2000, Beiro et al. [29] utilizaram a técnica de EIE para estudar a eficácia do fosfato de zinco como pigmento anticorrosivo na constituição de um revestimento. Com base nos dados de impedância obtidos e posterior análise por CEEs, foi possível concluir que a adição de fosfato de zinco promove a impermeabilidade do revestimento, bem como as suas propriedades dielétricas.

Em 2017, Wang et al. [30] realizaram um trabalho com o objetivo de avaliar as propriedades anticorrosivas e antiabrasivas de um revestimento recentemente desenvolvido. Além disso, tendo em conta o papel fundamental que as cargas desempenham na formulação de um revestimento multifuncional, a razão entre dois tipos de cargas foi sistematicamente estudada. Assim, através da utilização da técnica de EIE, foi possível acompanhar a evolução da corrosão com maior detalhe, permitindo recolher informações acerca da sua ocorrência mesmo antes de esta ser visível à vista desarmada. O recurso a esta técnica permitiu também concluir que o revestimento apresenta um melhor desempenho quando a razão entre os dois tipos de cargas presentes na sua formulação é 1:1.

Apesar da utilidade e versatilidade da técnica de EIE serem cientificamente comprovadas, uma grande desvantagem reside no tempo necessário para obter bons resultados, uma vez que os ensaios de envelhecimento acelerados cuja avaliação é realizada por esta técnica podem durar dias, semanas ou até meses [4]. No sentido de colmatar esta limitação, em 1992, Hollaender et al. desenvolveram um método que permite avaliar revestimentos anticorrosivos de forma mais expedita através da combinação de caracterizações por EIE com etapas de degradação por polarização catódica: a técnica AC/DC/AC [31].

Esta metodologia, inicialmente aplicada no estudo de metais revestidos na indústria alimentar, foi adaptada por Bethencourt et al. [32], em 2004, para prever o tempo de vida útil de uma tinta acrílica de base aquosa. Os resultados obtidos através desta técnica foram comparados com os resultados obtidos pelos testes convencionais de envelhecimento acelerado. Assim, concluíram que a nova metodologia reduz significativamente o tempo de análise, uma vez que é possível simular, em poucas horas, processos de degradação que normalmente demorariam semanas a ser visíveis pelos métodos de envelhecimento acelerado tradicionalmente utilizados.

Em 2006 e 2007, Suay e García [4, 18] realizaram estudos com o intuito de estabelecer um paralelismo entre as técnicas tradicionais de envelhecimento acelerado e a técnica de AC/DC/AC. Primeiramente, concluíram que a nova metodologia é eficiente na avaliação da capacidade protetora de revestimentos anticorrosivos aplicados em substratos de aço e, mais tarde, no estudo do desempenho de primários anticorrosivos dedicados à indústria automóvel. Em ambos os trabalhos, referem que os resultados obtidos são facilmente correlacionáveis com os obtidos por técnicas convencionais de envelhecimento acelerado, nomeadamente com o teste de imersão em solução de 3,5 % em cloreto de sódio e com o ensaio em câmara de nevoeiro salino. Além disso, realçam que a técnica de envelhecimento eletroquímico permitiu alcançar, em 24 horas, os mesmos resultados que as técnicas convencionalmente utilizadas, com mais de 100 dias em exposição.

Em 2016, Zadeh et al. [33] reportaram a introdução da técnica AC/DC/AC para uma avaliação rápida da cura de danos em substratos através da aplicação de revestimentos funcionais com a capacidade de autorregeneração (*self-healing coatings*), comparando os resultados obtidos por esta técnica com os resultados obtidos por EIE. As conclusões retiradas demonstram que a metodologia AC/DC/AC constitui uma técnica adequada para discriminar com rigor o grau de cura alcançado, fornecendo informações valiosas em períodos de tempo significativamente inferiores, quando comparada com o ensaio convencional de envelhecimento acelerado em câmara de nevoeiro salino.

Mais recentemente, em 2019, da Silva Lopes et al. [10], na sequência de uma dissertação com um tema semelhante, publicaram um estudo com o objetivo de estabelecer uma melhor correlação entre a técnica AC/DC/AC e o ensaio em câmara de nevoeiro salino. Para tal, propuseram um novo procedimento para a metodologia em estudo, que compreende duas etapas distintas de polarização catódica. Com esta adaptação, concluíram que os resultados obtidos pela nova abordagem à técnica AC/DC/AC são muito semelhantes aos obtidos pelo ensaio em câmara de nevoeiro salino, permitindo ainda reduzir os tempos de análise para menos de 25 % do tempo requerido pelo ensaio convencionalmente utilizado.

2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Esta técnica eletroquímica, também conhecida como impedância AC, baseia-se na diferenciação de fenómenos pelo seu tempo de relaxação, quando um sistema é submetido a uma perturbação sinusoidal sob a forma de tensão, com baixa amplitude e frequência variável. A cada frequência, os vários mecanismos evoluem a diferentes velocidades, permitindo, assim, a sua distinção [34].

A abordagem matemática que define esta metodologia baseia-se na Lei de Ohm, que considera uma interdependência linear entre a tensão aplicada e a corrente medida. No entanto, um sistema eletroquímico, geralmente, não assume um comportamento linear, pelo que é necessário considerar uma porção do sistema onde a relação entre a tensão e a corrente seja pseudolinear. Tal é conseguido utilizando baixas amplitudes de perturbação, por exemplo 10 mV [24]. É importante referir que a diferença de potencial aplicada deve ser igual à diferença de potencial de equilíbrio do sistema - potencial de circuito aberto (*open circuit potential*, OCP), de forma a garantir que o sistema não é perturbado irreversivelmente [35].

Assim, a Equação 11 representa a perturbação imposta ao sistema, com potencial expresso em função do tempo ($E(t)$), onde t é o tempo, E_0 é a amplitude, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular do sinal e f é a frequência [24].

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (11)$$

Num sistema pseudolinear, a resposta a uma perturbação sinusoidal de potencial é um sinal sinusoidal de corrente ($I(t)$) (Equação 12), sendo que I_0 é a amplitude do sinal de corrente e ϕ é o ângulo de desfasamento em relação à perturbação [24].

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (12)$$

A impedância (Z) permite quantificar a capacidade que um determinado sistema tem em impedir a passagem de corrente elétrica, e pode ser definida analogamente à Lei de Ohm segundo a Equação 13 [24].

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \phi)} \quad (13)$$

Recorrendo à equação de Euler (Equação 14), a impedância pode ser definida como a soma de uma parte real ou resistiva (Z') e de uma parte imaginária ou reativa (Z'') (Equação 17), onde $j = \sqrt{-1}$ é a unidade imaginária [24].

$$e^{j\phi} = \cos(\phi) + j \sin(\phi) \quad (14)$$

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (15)$$

$$I(t) = I_0 e^{j\omega t + \phi} \quad (16)$$

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I_0} e^{j\phi} = Z_0 [\cos(\phi) + j \sin(\phi)] = Z' + j Z'' \quad (17)$$

Para avaliar os dados de impedância, é possível representá-los graficamente de duas formas distintas, dependendo do tipo de abordagem que se pretende efetuar:

- **Diagramas de Nyquist**, onde o eixo das abcissas corresponde à parte real da impedância (Z') e o eixo das ordenadas corresponde à parte imaginária (Z'');
- **Diagramas de Bode**, onde o eixo das abcissas corresponde à frequência (f) e o eixo das ordenadas corresponde ao logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) ou ao ângulo de desfasamento (ϕ) [36].

2.1.1 Interpretação dos dados de impedância

O tratamento de resultados experimentais é geralmente efetuado recorrendo a modelos de circuitos elétricos equivalentes (CEEs), onde se considera que os vários fenómenos que ocorrem num sistema eletroquímico podem ser descritos através de combinações de elementos elétricos, tais como resistências, condensadores e elementos de *Warburg* [10].

Assim, torna-se importante compreender qual o comportamento que cada um destes elementos assume perante a passagem de corrente elétrica: uma resistência representa a capacidade de um elemento elétrico resistir ao fluxo de corrente elétrica; um elemento de *Warburg* retrata os fenómenos de difusão que ocorrem no sistema eletroquímico; um condensador, por sua vez, traduz a capacidade de um elemento elétrico para armazenar corrente elétrica segundo uma distribuição uniforme. Em casos onde a distribuição de cargas não é uniforme, o condensador é substituído por um elemento de fase constante (*constant phase element*, CPE) [36].

No caso concreto de um sistema revestimento/substrato metálico, o ajuste dos resultados experimentais a um modelo de CEE permite quantificar mecanismos como a absorção de água pelo revestimento, a sua perda de resistência e a variação da sua porosidade. Ou seja, é possível acompanhar o processo de corrosão e os fenómenos de transporte de uma forma muito completa [35].

Tendo em conta a diversidade de sistemas eletroquímicos que existem, é de esperar que, em certos casos, um dado circuito se adapte a vários sistemas distintos e que vários circuitos descrevam com rigor o comportamento de um dado sistema. Assim sendo, para que a modulação dos resultados obtidos por EIE seja a mais correta, é necessário conhecer pormenorizadamente o sistema eletroquímico em estudo, uma vez que todos os elementos do circuito devem possuir um significado físico que se adeque à realidade do sistema (nomeadamente aos fenómenos físico-químicos que o caracterizam) com o menor erro e da forma mais simples possível [35].

Circuitos elétricos equivalentes para o sistema revestimento/substrato metálico

Numa situação ideal, uma película de revestimento não apresenta porosidade e adere efetivamente ao substrato onde é aplicada. Neste caso, o revestimento assemelha-se a um dielétrico, cujo comportamento é puramente capacitivo. Assim, o modelo que melhor descreve esta situação encontra-se representado na Figura 5 a), sendo que este inclui a resistência do eletrólito (e de outras resistências óhmicas como a dos fios condutores da instalação) (R_s) e um condensador que representa a capacitância do revestimento (C_R) [34, 37].

A resistência do eletrólito está associada a fatores da instalação experimental, pelo que é muitas vezes desprezável por assumir um valor muito próximo de zero. A capacitância do revestimento está relacionada com a capacidade de absorção de eletrólito por parte do revestimento e o seu valor será tanto maior quanto maior for a quantidade de eletrólito absorvida [10]. A representação desta associação no diagrama de Nyquist consiste numa reta vertical que interseja o eixo das abcissas (parte real da impedância - Z') para o valor de R_s [36], tal como ilustra a Figura 5 b).

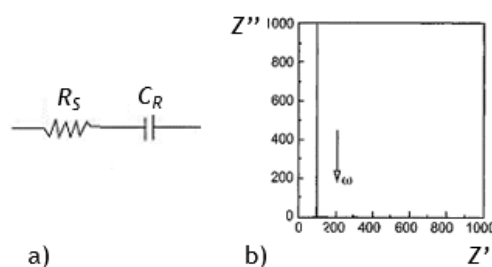


Figura 5 a) Circuito elétrico equivalente para um revestimento intacto (CEE 1); b) Representação correspondente ao CEE 1 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).

Contudo, de um modo geral, os revestimentos possuem alguma porosidade que fragiliza certas zonas da película, evidenciando-se quando esta entra em contacto com um eletrólito. Assim, as regiões do revestimento que estão intactas têm um comportamento capacitivo e as zonas porosas vão permitir a entrada de eletrólito, assumindo um comportamento resistivo [37]. À medida que o eletrólito vai estabelecendo contacto com o revestimento, o tamanho dos poros tende a aumentar, permitindo a difusão da solução através do revestimento. Neste momento, em paralelo com a capacitância do revestimento, deve ser considerada a resistência dos poros (R_P). Este elemento representa o nível de degradação do revestimento e diminui com a exposição do revestimento a fatores agressivos [10]. Para este caso, o circuito que melhor descreve este comportamento encontra-se esquematizado na Figura 6 a). O diagrama de Nyquist correspondente é um semicírculo [36] e encontra-se representado na Figura 6 b).

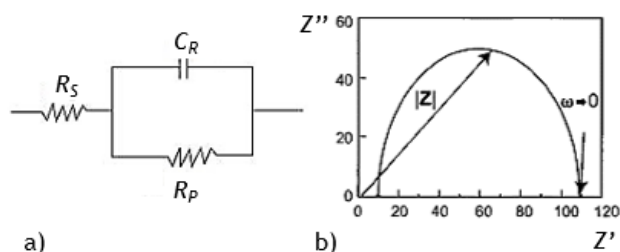


Figura 6 a) Circuito elétrico equivalente para um revestimento poroso (CEE 2); b) Representação correspondente ao CEE 2 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).

A certa altura, o eletrólito alcança o substrato metálico, dando início às reações de oxidação-redução. A transferência de eletrões entre o metal e o eletrólito assume um comportamento de uma resistência, designada por resistência à transferência de carga (R_{TC}), e o seu valor tende a diminuir à medida que a corrosão ocorre [10]. Por outro lado, os iões presentes no eletrólito que não participam nas reações de oxidação-redução aglomeram-se junto à interface eletrólito/substrato, formando uma camada que atua como um condensador e cuja capacitância é designada por capacitância de dupla camada (C_{DC}). O valor deste elemento altera com a variação da área da interface eletrólito/substrato: primeiramente aumenta,

devido ao aumento da área de contacto, podendo posteriormente diminuir, como resultado da acumulação de produtos de corrosão, que provoca uma diminuição da área de contacto [10]. Assim, o modelo resultante encontra-se representado na Figura 7 a).

A sua representação no diagrama de Nyquist consiste em dois semicírculos [36], tal como ilustra a Figura 7 b). O semicírculo que responde às altas frequências (lado esquerdo) fornece informação acerca do revestimento [39] e o semicírculo que surge nas baixas frequências (lado direito) é resultado de fenómenos associados à interface eletrólito/substrato.

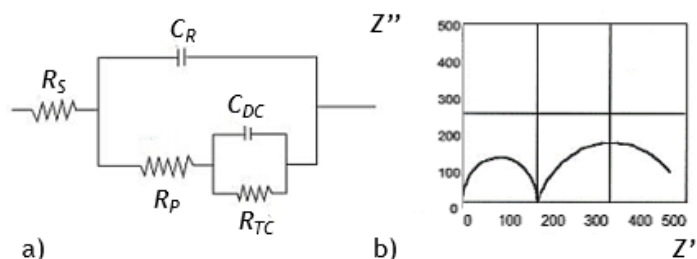


Figura 7 a) Circuito elétrico equivalente para um metal revestido onde existe contacto entre o eletrólito e o metal (CEE 3); b) Representação correspondente ao CEE 3 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).

Com a evolução das reações de oxidação-redução, os produtos resultantes da corrosão podem difundir-se através dos poros. A partir do instante em que esta condição se verifica, é necessário ter em conta o fenómeno de difusão e tal é conseguido incluindo no circuito o elemento de Warburg (Z_W), em série com a resistência à transferência de carga (R_{TC}). Assim, neste caso, o modelo mais adequado encontra-se representado na Figura 8 a). Pelo facto de se tratar de um fenómeno lento, a difusão só será detetável para as baixas frequências, correspondendo a uma linha reta a 45° no diagrama de Nyquist, tal como demonstra a Figura 8 b).

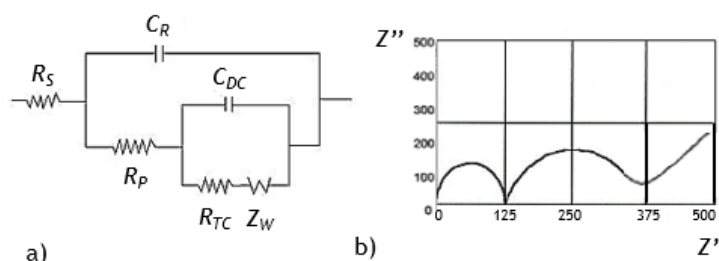


Figura 8 a) Circuito elétrico equivalente para um metal revestido onde existe difusão na interface entre o eletrólito e o metal (CEE 4); b) Representação correspondente ao CEE 4 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).

Porém, em 1986, Walter [40] reportou a possibilidade de ocorrer sobreposição dos dois semicírculos representados na Figura 8 b), o que impossibilita a sua distinção e ajuste dos dados experimentais ao CEE 4. Mais tarde, alguns autores identificaram este comportamento

como sendo comum em revestimentos porosos [41], como é o caso de muitos primários anticorrosivos. Assim, para ajustar os dados de impedância em situações como a descrita, recorre-se ao circuito elétrico equivalente de Randles, que se encontra representado na Figura 9 a). No diagrama de Nyquist correspondente [Figura 9 b)], observa-se apenas um semicírculo, que traduz em simultâneo os fenómenos relativos ao revestimento e à interface eletrólito/substrato.

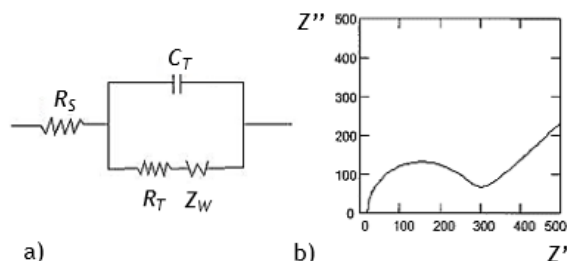


Figura 9 a) Circuito elétrico equivalente de Randles (CEE 5); b) Representação correspondente ao CEE 5 no diagrama de Nyquist (adaptada de [36, 38]).

Este circuito contempla uma capacitância total (\$C_T\$) e uma resistência total (\$R_T\$), que traduzem as contribuições das capacitâncias e resistências consideradas nos modelos anteriores. Desta forma, para efeito de comparação de resultados, nos casos em que se utilizar o CEE 3 e 4, será realizada a soma das resistências (em série) e das capacitâncias (em paralelo) de acordo com as Equações 18 e 19, respetivamente [41].

$$R_T = R_P + R_{TC} \quad (18)$$

$$C_T = C_R + C_{DC} \quad (19)$$

- *Cálculo da quantidade de água absorvida pelo revestimento (water uptake)*

A absorção de água pelo revestimento está diretamente relacionada com a variação da sua capacitância ao longo do tempo (\$C_t\$). Assim, a fração volumétrica de água presente no revestimento pode ser calculada com base na parte imaginária da impedância para uma frequência alta fixa (\$10^4\$ Hz), onde o revestimento seja responsável pela resposta do sistema, como demonstra a Equação 20 [42, 43]:

$$C_t = \frac{1}{2 \pi f Z''} \quad (20)$$

Deste modo, o *water uptake* (\$\varphi\$) é determinado recorrendo à equação de Brasher-Kingsbury (Equação 21) [42, 43]:

$$\varphi (\%) = \frac{\log_{10} \left(\frac{C_t}{C_0} \right)}{\log_{10} (\epsilon_w)} \times 100 \quad (21)$$

Onde C_t é a capacitância do revestimento no tempo t , C_0 é a capacitância do revestimento no tempo inicial e ϵ_w é a constante dielétrica da água (80 a 25 °C) [42, 43].

- *Cálculo da variação da porosidade do revestimento*

A porosidade do revestimento (P) é uma característica que varia significativamente conforme a presença de defeitos de película, diferenças na espessura aplicada ou até mesmo com o nível de reticulação do ligante. Este parâmetro tem tendência para aumentar ao longo do tempo, à medida que o contacto entre a película e o eletrólito se estabelece. Assim, a variação da porosidade pode ser traduzida pela razão entre a resistência total teórica (R_{CT}) e a resistência total experimental obtida em cada caracterização por EIE (R_C), tal como demonstra a Equação 22 [44]:

$$P = \frac{R_{CT}}{R_C} \quad (22)$$

Por sua vez, a resistência total teórica é dada pela Equação 23, sendo A a área de contacto entre o eletrólito e o sistema revestimento/substrato, k a condutividade do eletrólito ($3,75 \Omega \cdot m^{-1}$ para uma solução de NaCl de concentração $(50 \pm 5) g \cdot L^{-1}$ a 25 °C) e d a espessura de película seca [44, 45]:

$$R_{CT} = \frac{A k}{d} \quad (23)$$

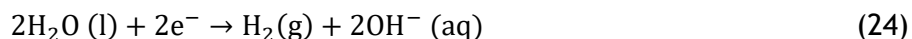
2.2 Metodologia AC/DC/AC

A técnica AC/DC/AC permite avaliar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos de uma forma rápida e expedita, combinando etapas de caracterização por EIE com etapas de degradação induzida por polarização catódica [18].

O procedimento para a aplicação desta metodologia inicia-se com uma análise do estado inicial do revestimento por EIE em potencial de circuito aberto (OCP) e com corrente alternada (AC). De seguida, aplica-se uma etapa de polarização catódica em corrente direta (DC) com o objetivo de promover a degradação do sistema. O potencial aplicado e a duração da aplicação devem provocar o deslocamento do potencial de equilíbrio do sistema. Após uma fase de estabilização, onde se aguarda que o potencial atinja um novo valor de equilíbrio, realiza-se uma nova caracterização do sistema por EIE, de forma conhecer o estado atual do mesmo. Este ciclo é repetido até ser alcançado um grau de degradação pretendido ou até não se verificarem alterações significativas nos diagramas de Nyquist entre ciclos [4, 46].

A degradação do revestimento é promovida pela etapa DC, uma vez que o potencial aplicado pode provocar a passagem forçada de iões e moléculas de água provenientes do eletrólito (induzindo a formação e aumento de poros). Caso o valor de potencial imposto seja inferior a

-1,0 V, pode ainda ocorrer a reação catódica de hidrólise da água, que é dada pela Equação 24 [4]:



Deste modo, a hidrólise da água leva à formação de hidrogénio gasoso, que afeta significativamente a aderência do revestimento ao substrato, devido ao aparecimento de bolhas. De forma a garantir que a corrosão se dá apenas pelo processo eletroquímico, tal como acontece nos ensaios convencionais de envelhecimento acelerado, esta degradação física do sistema revestimento/substrato metálico deve ser evitada [4, 18, 46].

Assim, a metodologia AC/DC/AC permite retirar as mesmas conclusões que são alcançadas através de outros testes de envelhecimento acelerado no que diz respeito à avaliação do desempenho anticorrosivo, com a grande vantagem de diminuir significativamente o tempo de análise, desde que as condições de ensaio sejam corretamente parametrizadas [32, 33].

3 Materiais e Métodos

O foco da presente dissertação assenta no estudo do desempenho de quatro primários anticorrosivos aplicados em substratos de aço individualmente e também em forma de esquema de pintura. Na Tabela 2 encontram-se resumidas as principais características dos primários estudados, nomeadamente o tipo de resina, o meio, as condições de secagem preconizadas, os valores de espessura de película seca recomendados pela empresa e as razões *PVC/CPVC*.

Tabela 2 - Características dos primários em estudo.

Primário	Resina	Meio	Condições de secagem	Espessura de película seca (µm)	<i>PVC/CPVC</i>
PACE	Epóxi-amina	Aquoso	15 dias à temperatura ambiente	50-60	0,750
PAM	Alquídica-melamina		30 minutos à temperatura ambiente 30 minutos a 130 °C	35-45	0,550
PAA	Alquídica		15 dias à temperatura ambiente	40-50	0,417
PAS	Alquídica	Solvente	7 dias à temperatura ambiente	40-50	0,850

Na prática, e como explicado na secção 1.2, estes produtos (Tabela 2) aplicam-se diretamente no substrato, sendo normalmente repintados com uma camada de acabamento, cuja natureza química também pode variar: o PACE é normalmente utilizado em estruturas metálicas e ACE (*Agricultural, Construction and Earth-machinery*), sendo posteriormente repintado com uma camada de um acabamento de poliuretano; o PAM é aplicado na proteção de transformadores elétricos em aço galvanizado, sendo repintado com um acabamento com a mesma natureza química (alquídica-melamina); o PAA é utilizado para proteger peças metálicas e equipamento agrícola ligeiro, sendo repintado com um acabamento da mesma natureza química (alquídica); por fim, o PAS permite a proteção de peças metálicas no geral, sendo repintado com uma camada de acabamento com a mesma natureza química (alquídica).

De modo a comparar o comportamento anticorrosivo dos vários produtos, foram realizados dois estudos distintos:

Estudo 1: levantamento do histórico de ensaios em câmara de nevoeiro salino, com o objetivo de conhecer o comportamento dos produtos, bem como verificar a influência de fatores

como: i) espessura de película seca e ii) presença de camada de acabamento no desempenho anticorrosivo dos primários em estudo;

Estudo 2: realização de testes de imersão com caracterizações periódicas por EIE, com base nas conclusões retiradas no estudo anterior, de forma a acompanhar a evolução dos parâmetros resistência total (R_T), capacitância total (C_T), porosidade (P) e *water uptake* (φ).

3.1 Preparação de provetes

Para realizar os estudos mencionados, procedeu-se à preparação de provetes de aço liso, de dimensões (100x150x0,5) mm³, através de processos de lixagem e desgorduramento. De seguida, a aplicação dos primários nos provetes já preparados (individualmente ou em esquema de pintura) foi realizada recorrendo a uma pistola convencional de alimentação por gravidade. Após o período de secagem recomendado para cada produto, a espessura de película seca foi medida com recurso a um medidor de espessuras portátil da marca Elcometer. Este equipamento, que tem como princípio de funcionamento a indução magnética, permite determinar a espessura da camada aplicada de uma forma não destrutiva. A informação relativa à espessura dos provetes preparados encontra-se no Anexo A.

O aspeto final da película é significativamente influenciado pela presença de impurezas nos provetes, que provocam a formação de imperfeições, e por uma aplicação não uniforme, que pode dar origem a diferenças de espessura consideráveis dentro do mesmo provete. Tendo em conta a sensibilidade inerente às técnicas eletroquímicas, é fundamental assegurar uma película seca o mais homogénea possível, o que também terá influência na repetibilidade dos resultados obtidos. Deste modo, numa fase inicial, procedeu-se à aplicação de um grande número de provetes, sendo posteriormente selecionados aqueles que se encontravam em melhores condições, recorrendo a caracterizações prévias por EIE.

3.2 Ensaio em câmara de nevoeiro salino

O ensaio em câmara de nevoeiro salino (NS) pretende simular um ambiente marítimo, que é considerado um meio altamente agressivo para os metais [47], e a sua execução segue as indicações presentes na norma ISO 9227:2014. De acordo com esta norma, os provetes são colocados numa câmara (Figura 10) a 35 °C no interior da qual são pulverizados contínua e uniformemente com uma solução de cloreto de sódio de concentração (50 ± 5) g·L⁻¹ e pH entre 6,5 e 7,2.



Figura 10 - Câmara de nevoeiro salino [48].

Após um período de tempo definido, os provetes são analisados segundo a norma ISO 4628, que permite avaliar visualmente o seu estado no que respeita a parâmetros tais como corrosão e empolamento generalizados, bem como quantificar a sua incidência segundo padrões visuais estabelecidos [23, 49].

De acordo com a norma ISO 4628, a avaliação do nível de corrosão é efetuada recorrendo a uma comparação com padrões visuais estabelecidos e aos quais correspondem graus de corrosão designados por “Ri” seguidos do número da escala numérica de 0 a 5 que caracteriza o nível crescente de enferrujamento. Na Tabela 3 encontram-se indicadas as áreas com oxidação visível das superfícies, correspondentes a um determinado grau de corrosão.

Tabela 3 - Graus de corrosão e respetivas percentagens de área superficial oxidada.

Grau de corrosão	Percentagem de área oxidada (%)
Ri 0	0
Ri 1	0,05
Ri 2	0,5
Ri 3	1
Ri 4	8
Ri 5	40/50

É de salientar que, quando os provetes já apresentam vestígios de corrosão, mas não apresentam uma percentagem de área oxidada correspondente a um grau Ri 1, a classificação adotada neste caso designa-se por “Ri 0 - Vestígios”. As diretrizes que guiam esta avaliação relativamente ao grau de empolamento encontram-se explicadas no Anexo B.

3.3 Ensaios de imersão

À semelhança dos ensaios em câmara de nevoeiro salino, os testes de imersão também são amplamente utilizados no estudo do comportamento de revestimentos anticorrosivos. Na Figura 11 encontra-se esquematizada a instalação experimental utilizada para os ensaios de imersão (fotografias disponíveis no Anexo C).

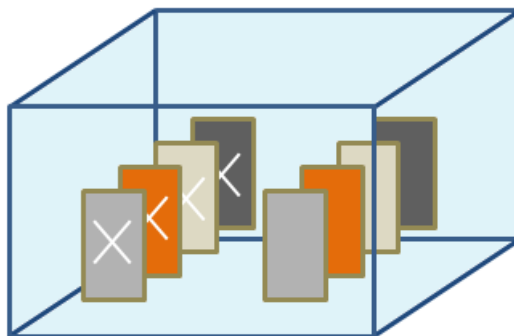


Figura 11 - Esquema da instalação experimental utilizada para os ensaios de imersão.

Uma característica interessante deste tipo de teste é a sua flexibilidade, uma vez que as condições experimentais podem ser ajustadas conforme o tipo de ambiente que se pretender simular. A norma ASTM D6943-15 estabelece os procedimentos básicos para a realização deste tipo de ensaios em tintas e revestimentos, definindo as condições de temperatura e o tipo de líquido de imersão. No entanto, os ensaios de imersão foram planeados tendo em consideração as conclusões retiradas do primeiro estudo, nomeadamente a nível de condições experimentais e gamas de espessura dos produtos. Foram analisados provetes com corte (em cruz) e sem corte, de forma a ser possível avaliar a influência do defeito no comportamento anticorrosivo dos produtos. Os ensaios de imersão foram acompanhados através de caracterizações diárias por EIE, com o intuito de caracterizar de forma pormenorizada a evolução da degradação dos provetes. O tempo de ensaio variou de acordo com o desempenho de cada produto quando sujeito à imersão contínua, sendo o ensaio dado como concluído quando surgissem sinais de degradação, isto é, corrosão e/ou empolamento. No presente trabalho, recorreu-se a um recipiente com tampa de dimensões adequadas para imergir os provetes por completo. Os ensaios de imersão foram realizados à temperatura ambiente (25 °C), utilizando como líquido de imersão uma solução de cloreto de sódio de concentração $(50 \pm 5) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.4 Ensaios eletroquímicos: EIE e AC/DC/AC

As técnicas eletroquímicas (EIE e AC/DC/AC) foram realizadas numa instalação experimental que se encontra esquematizada na Figura 12 (fotografias disponíveis no Anexo C).

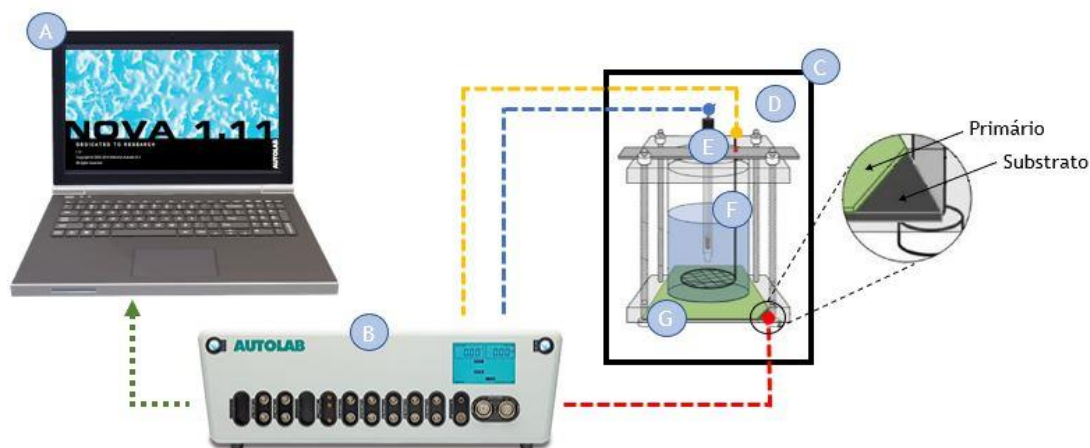


Figura 12 - Esquema da instalação experimental utilizada para realizar os ensaios eletroquímicos: A- computador; B- estação eletroquímica; C- gaiola de Faraday; D- célula eletroquímica; E- eletrodo de referência; F- contra eletrodo; G- eletrodo de trabalho (adaptada de [10]).

A instalação experimental é composta por um potenciostato com analisador de frequências AUTOLAB (modelo PGSTAT302N, Metrohm AG) (Figura 12A). Este encontra-se ligado a um computador com o *software* de aquisição NOVA (versão 1.11.2) (Figura 12B). Dentro de uma gaiola de Faraday (Figura 12C), encontra-se uma célula eletroquímica (Figura 12D).

A célula eletroquímica é constituída por um tubo cilíndrico feito em acrílico, que tem, por sua vez, um *O-ring* na abertura inferior para garantir a estanquidade do eletrólito. Em cada medição, o tubo é colocado sobre o provete, sendo comprimido entre duas placas de acrílico. De seguida, coloca-se no tubo uma solução de eletrólito (cloreto de sódio de concentração $(50 \pm 5) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), resultando numa área de contacto do eletrólito/película de 145 cm^2 .

A configuração da célula eletroquímica admite três eletrodos: um eletrodo de referência (Figura 12E), um contra eletrodo (Figura 12F) e um eletrodo de trabalho (Figura 12G). O eletrodo de referência é de Ag/AgCl saturado de KCl e a sua função é garantir um potencial estável que serve como referência para a medição do potencial no eletrodo de trabalho. O contra eletrodo consiste numa rede de nióbio platinizado e a sua presença na célula permite assegurar o fluxo normal de eletrões. Por fim, o eletrodo de trabalho é o substrato metálico revestido, onde se aplica um potencial controlado e através do qual se gera uma resposta medida sob a forma de corrente.

3.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE): critérios de validação

A avaliação periódica do estado dos provetes submetidos a ensaios de envelhecimento acelerado foi feita através dos dados de impedância obtidos por EIE. Todavia, a validade dos resultados obtidos por esta técnica depende de um conjunto de parâmetros que têm de ser assegurados [50]:

- **Causalidade:** Este critério define que a resposta do sistema deve ser proveniente apenas da perturbação aplicada. O seu cumprimento foi conseguido através da utilização de uma gaiola de Faraday, que protege a célula eletroquímica de interferências provenientes do meio envolvente;
- **Linearidade:** Este parâmetro pretende garantir que o sistema obedece à Lei de Ohm, onde existe uma relação pseudolinear entre o potencial aplicado e a corrente medida. O cumprimento desta condição requer a aplicação de uma perturbação com pequenas amplitudes (10 mV);
- **Estabilidade:** O sistema não deve sofrer alterações com o tempo e deve retornar ao seu estado original após remoção da perturbação. Este parâmetro foi assegurado através da aplicação de uma perturbação com um valor de potencial igual ao potencial de circuito aberto;
- **Continuidade:** Este critério foi validado, uma vez que, para toda a gama de frequências considerada, existem valores finitos e contínuos de impedância.

Deste modo, as condições experimentais adotadas para executar as caracterizações por EIE encontram-se resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições experimentais utilizadas nas caracterizações por EIE.

Amplitude da perturbação aplicada / mV	10
Gama de frequências considerada / Hz	0,1 - 100000

3.4.2 Modulação de dados de impedância com recurso a circuitos elétricos equivalentes

A interpretação dos resultados de EIE é efetuada recorrendo a circuitos elétricos equivalentes, onde cada elemento elétrico está diretamente relacionado com os diferentes fenómenos que ocorrem no sistema eletroquímico. O tratamento de dados foi realizado através do *software* ZView (versão 3.5d, Scribner Associates, Inc.).

Devido à heterogeneidade do sistema revestimento/substrato metálico, a distribuição de cargas não é uniforme ao longo da superfície. Por este motivo, o comportamento capacitivo do sistema foi modulado com recurso a elementos de fase constante (CPE) em detrimento de condensadores, que admitem uniformidade na distribuição de cargas.

Tendo em conta que todos os CPEs se encontram em paralelo com uma resistência, o cálculo da capacitância corrigida é descrito pela Equação 25 [10], onde C é a capacitância corrigida, C_{CPE-T} é a capacitância medida, C_{CPE-P} é um parâmetro da capacitância que varia entre 0 e 1 e R é a resistência que se encontra em paralelo com o CPE em análise:

$$C = \frac{(C_{CPE-T} R)^{\frac{1}{C_{CPE-P}}}}{R} \quad (25)$$

3.4.3 Técnica AC/DC/AC

Esta técnica de envelhecimento eletroquímico consiste em articular fases de caracterização, degradação e períodos de relaxamento em formato cíclico.

A norma ISO 17463:2014 define o procedimento recomendado para executar ensaios de envelhecimento eletroquímico em revestimentos orgânicos aplicados em substratos metálicos. Contudo, as condições experimentais da técnica, nomeadamente a duração/intensidade da tensão aplicada na polarização catódica e o tempo de relaxamento, devem ser criteriosamente seleccionadas consoante o sistema eletroquímico em estudo.

Na presente dissertação, a metodologia AC/DC/AC foi aplicada para otimizar as condições experimentais de degradação de provetes do primário PAA com espessuras de película seca compreendidas entre 50 e 60 μm , uma vez que, com base numa dissertação desenvolvida anteriormente na CIN, foi reportado que os parâmetros experimentais adotados não foram os mais eficazes para intervalos de espessura superiores. A descrição deste estudo, bem como os resultados obtidos, encontram-se na secção 6.2.

4 Resultados e Discussão

Nesta dissertação, foram estudados quatro primários anticorrosivos aplicados a substratos de aço, individualmente e em forma de esquema de pintura.

Para conhecer o comportamento que cada produto assume perante condições ambientais severas, foi realizado um primeiro estudo teórico, no qual se procedeu ao levantamento do histórico de ensaios em NS para cada um destes primários (aplicados em isolado e em esquema). De seguida, tendo por base as conclusões retiradas neste primeiro estudo, foram realizados testes de imersão, sendo que a degradação foi acompanhada com caracterizações periódicas por EIE.

Assim, nos subcapítulos seguintes, apresentam-se os resultados obtidos para os diferentes estudos, bem como as principais conclusões retiradas dos mesmos.

4.1 Análise de dados de ensaios de NS

Para realizar este estudo, recorreu-se ao levantamento de dados de ensaios de NS realizados desde 2015 até ao momento. A descrição do tipo e número de ensaios analisados encontra-se no Anexo D.

É importante referir que existem dois conjuntos de ensaios distintos: os ensaios internos, realizados para controlo de qualidade destes produtos; e os ensaios académicos, realizados no âmbito de dissertações anteriores e que recorreram à técnica de EIE para selecionar e avaliar o comportamento dos produtos ao longo da exposição em NS. Para além dos diferentes primários considerados, outros fatores que podem influenciar o seu desempenho também foram considerados, tais como: a espessura de película seca de primário e a presença de um acabamento no formato de esquema de pintura.

Para avaliar e comparar o desempenho anticorrosivo dos quatro primários, considerou-se como amostragem os provetes com corte em cruz e sem corte, com as seguintes características: i) espessura de película seca entre 35 μm e 50 μm ; e ii) tempo total em NS compreendido entre as 300 h e 500 h. Assim, para cada um dos primários, calculou-se a respetiva percentagem de amostras com cada um dos níveis de corrosão observados. A avaliação dos graus de corrosão encontra-se explicada no Anexo B. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 13.

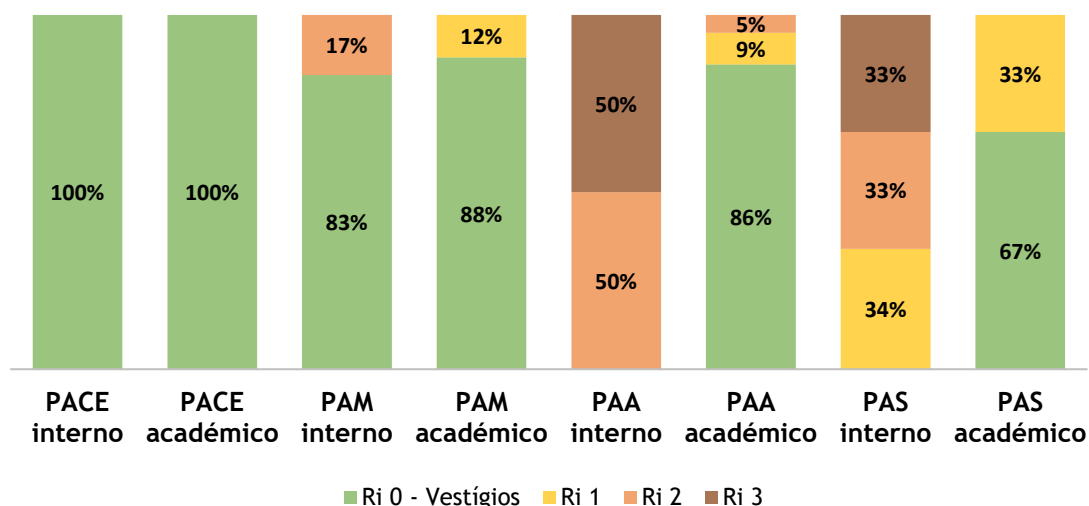


Figura 13 - Estado final dos provetes a nível de corrosão, para cada primário e para cada tipo de ensaio (interno ou académico).

Observando a Figura 13, rapidamente se verifica que o produto PACE apresenta apenas vestígios de corrosão no fim dos ensaios (tanto internos como académicos), o que salienta o seu excelente comportamento anticorrosivo. Tal era expectável, tendo em conta a sua natureza química, que se caracteriza pelo seu excelente desempenho anticorrosivo.

O produto PAM apresenta um nível de corrosão final maioritariamente equivalente a Ri 0 - Vestígios em ambos os tipos de ensaio. No entanto, 12 % dos provetes revela corrosão Ri 1 nos ensaios académicos e, no caso dos ensaios internos, 17 % dos provetes apresenta um nível de corrosão superior (Ri 2). Estes resultados demonstram que o PAM possui um bom desempenho anticorrosivo, mas sempre inferior ao potenciado pelo primário PACE, que pode ser justificado pelo facto das suas naturezas químicas serem diferentes; a natureza alquídica-melamina (PAM) apresenta geralmente resistência química e comportamento anticorrosivo inferiores à epóxi-amina (PACE).

O primário PAA apresenta um nível de corrosão dividido entre Ri 2 e Ri 3 nos ensaios internos, enquanto que em ensaios académicos, 86 % dos provetes apresentam apenas vestígios de corrosão, 10 % apresentam um grau de corrosão Ri 1 e 5 % apresentam um nível de corrosão Ri 2. Verifica-se a mesma tendência nos resultados obtidos com o primário PAS, nos quais o nível de corrosão se divide entre Ri 1 e Ri 3, contrastando com 67 % de provetes de ensaios académicos que apresentam apenas vestígios de corrosão, e os restantes 33 % apresentaram Ri 1 como grau de corrosão final. Estes últimos resultados, relativos aos primários PAA e PAS, eram expectáveis, uma vez que, pela sua natureza química (alquídica), estes assumem um comportamento anticorrosivo inferior aos primários PACE e PAM.

De uma forma geral, foi possível inferir que os resultados provenientes de provetes de ensaios académicos revelam melhorias significativas, quando comparados com os resultados

provenientes de ensaios internos. Isto indica que a seleção prévia de provetes recorrendo à técnica de EIE permite alcançar melhores resultados, eliminando os provetes que aceleram o aparecimento do fenómeno de corrosão durante o período de ensaio.

Concluindo, no que diz respeito ao nível de proteção anticorrosiva conferida pelos quatro primários considerados, e tendo em conta a amostragem estudada, verificou-se que o primário PACE assume o melhor comportamento, seguido do PAM, e que os primários PAA e PAS apresentam um desempenho muito semelhante, mas sempre inferior ao proporcionado pelos primários primeiramente mencionados.

4.1.1 Influência da espessura de primário na corrosão final

Além do ligante utilizado na formulação de um revestimento, um dos fatores que também pode influenciar significativamente o desempenho anticorrosivo prende-se com a espessura de película seca. Naturalmente, uma espessura mais elevada aumenta a distância entre os agentes corrosivos presentes no meio envolvente e a superfície que se deseja proteger, podendo retardar o aparecimento e o desenvolvimento da corrosão. Da mesma forma, uma espessura mais baixa não permite um efeito barreira tão evidente, sendo de prever que o fenómeno de corrosão surja mais cedo e evolua com maior facilidade. Assim, é importante salientar que as gamas de espessuras estudadas vão de encontro às gamas de espessuras recomendadas pela CIN, especificamente para cada primário (Tabela 2).

Deste modo, para perceber se e em que sentido a espessura de película influencia o comportamento anticorrosivo dos primários em estudo, o estado final de cada provete foi avaliado tendo em conta a espessura de película seca (d). Neste caso, foi definida uma nova amostragem de provetes com corte em cruz e sem corte, em que a única restrição se prende com o tempo total em NS (300 a 500 h). Os resultados encontram-se na Figura 14.

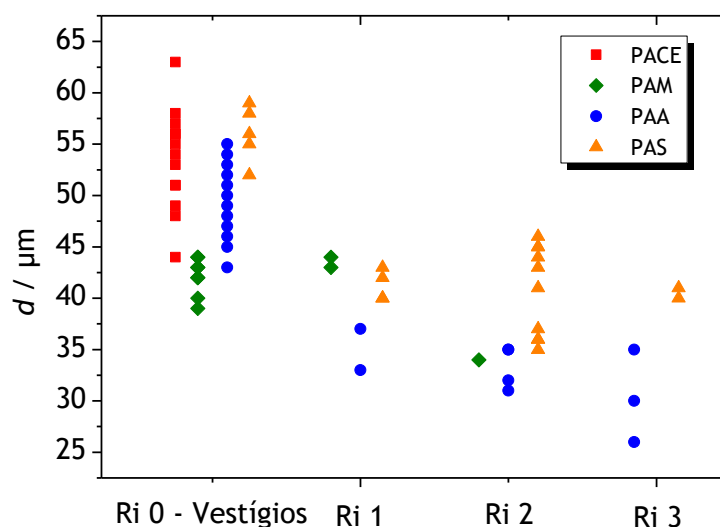


Figura 14 - Influência da espessura de camada de primário na corrosão final dos provetes.

Com base na Figura 14 e para a gama de espessuras estudada, é possível verificar que o comportamento do produto PACE não é influenciado pela espessura de película seca, apresentando sempre vestígios de corrosão no final dos ensaios, independentemente da espessura de película seca aplicada. Relativamente ao produto PAM, a espessura de película seca parece exercer alguma influência, uma vez que, para espessuras abaixo de 35 μm , os provetes apresentam um grau de corrosão Ri 2, enquanto que, para espessuras acima de 35 μm , o nível de corrosão distribui-se entre Ri 0 - Vestígios e Ri 1 (menor incidência). Para o primário PAA, verifica-se que a espessura influencia significativamente o seu desempenho anticorrosivo, sendo que, para espessuras superiores a 43 μm , todos os provetes apresentaram apenas vestígios de corrosão. Em relação ao primário PAS, é necessário aplicar uma maior espessura para conferir um grau de proteção equivalente aos restantes primários, verificando-se que com espessuras de película seca superiores a 48 μm todos os provetes apresentaram apenas vestígios de corrosão.

Deste modo, comprova-se que a influência da espessura é mais evidente nos produtos com desempenho considerado inferior (PAA e PAS). Como seria de esperar, o aumento da espessura de película seca permite aumentar a capacidade protetora que estes produtos conferem através do aumento do seu efeito barreira, que na prática se traduz no aumento da distância entre os agentes corrosivos e a superfície metálica revestida.

Adicionalmente, verificou-se que existe, para cada primário, uma espessura de película seca mínima acima da qual os provetes apenas apresentam vestígios de corrosão no final do ensaio de NS. Assim, na Tabela 5 encontram-se resumidas as gamas de espessura em que cada produto apresenta o seu melhor comportamento anticorrosivo, nos ensaios analisados.

Tabela 5 - Gamas de espessura de película seca para cada primário anticorrosivo.

Primário	Gama de espessuras (μm)
PACE	[44-63]
PAM	[39-45]
PAA	[43-55]
PAS	[52-59]

4.1.2 Influência da camada de acabamento na corrosão final

Na prática, todos os primários estudados ao longo desta dissertação são aplicados em esquema. Isto é, a superfície metálica é protegida através da aplicação de uma camada de primário diretamente no substrato e de uma camada de acabamento sobre este. Assim sendo, torna-se importante estudar a influência da camada de acabamento no comportamento anticorrosivo e no estado dos provetes após realização do ensaio de NS, de modo a comprovar

que a utilização de um esquema de pintura permite aumentar significativamente a durabilidade da proteção do substrato metálico conferida pelo revestimento.

A comparação entre ensaios foi realizada considerando apenas ensaios internos com os primários em estudo e ensaios internos com os primários e os respectivos acabamentos (com corte em cruz e sem corte). De forma a garantir que as conclusões retiradas não são influenciadas pela espessura de película seca dos primários, a amostragem definida obedece aos seguintes critérios: i) espessura de película seca de primário entre 35 e 50 μm ; ii) tempo total de NS entre 300 e 500 h. Assim, compilou-se o grau de corrosão que os vários provetes apresentavam no final do ensaio, para cada um dos primários e cada um dos esquemas de pintura, e calculou-se a respectiva percentagem de amostras com cada um dos níveis de corrosão observados. Os resultados encontram-se representados na Figura 15.

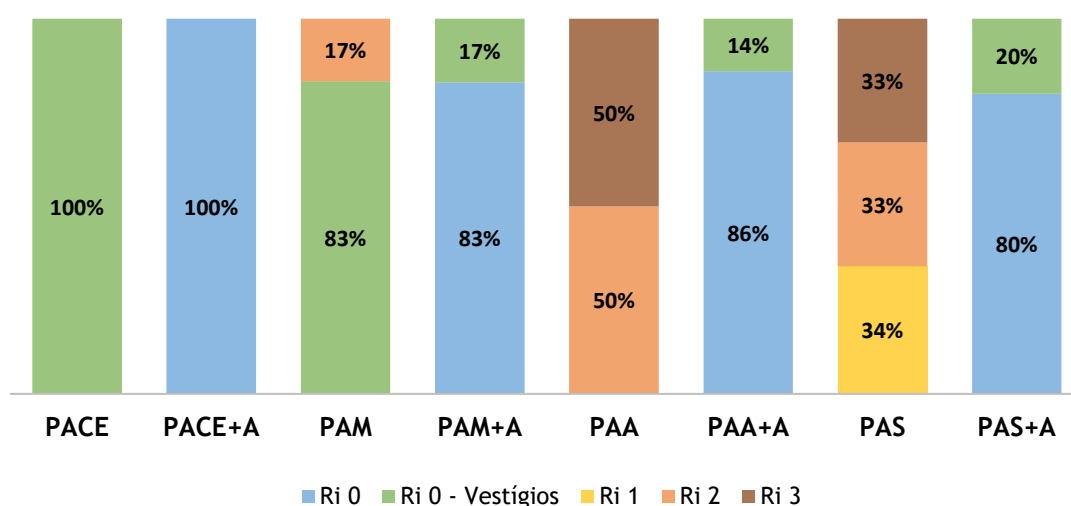


Figura 15 - Corrosão final dos provetes aplicados apenas com primário (PACE, PAM, PAA e PAS) e dos provetes aplicados com primário e acabamento (PACE+A, PAM+A, PAA+A e PAS+A).

Observando a Figura 15, rapidamente se verifica que o sistema PACE+A não apresenta corrosão no final dos ensaios, evidenciando um excelente desempenho anticorrosivo. Tal seria esperado, uma vez que o acabamento em poliuretano terá a função, não só de aumentar a proteção do substrato por efeito barreira, mas também de conferir resistência mecânica, tornando-se, por isso, o tipo de esquema de pintura utilizado por excelência para ambientes mais severos. Os sistemas PAM+A, PAA+A e PAS+A não apresentam corrosão final para a maioria dos provetes (80 % a 86 %), havendo apenas uma pequena percentagem que apresenta vestígios de corrosão (14 % a 20 %). É de salientar que a maior diferença se verifica para os primários PAA e PAS, uma vez que o desempenho anticorrosivo do primário com o acabamento melhora significativamente em relação aos resultados obtidos para o primário em isolado.

Deste modo, comprova-se que a constituição de um esquema de pintura confere uma maior proteção à superfície metálica, melhorando significativamente o tempo de vida útil do substrato em comparação com a utilização do primário isoladamente.

4.2 Ensaios de imersão

Com base nas espessuras de película seca consideradas como ótimas para cada primário (Tabela 5), foram preparados provetes para realizar os ensaios de imersão, recorrendo a caracterizações periódicas por EIE para acompanhar a degradação dos provetes. Assim, na secção 4.2.1 encontram-se explicados os fundamentos necessários para a interpretação dos dados de impedância; nas secções 4.2.2 e 4.2.3 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em relação aos primários e aos esquemas de pintura analisados sem corte; e na secção 4.2.4 será feita uma comparação direta entre a informação retirada dos provetes com e sem corte e as propriedades anticorrosivas dos revestimentos. No Anexo E encontram-se os diagramas de Nyquist obtidos para cada primário e esquema de pintura.

4.2.1 Ajustes dos dados de impedância obtidos

O primeiro passo para o tratamento de dados consistiu em analisar a evolução dos diagramas de Nyquist, com o objetivo de perceber os sucessivos estados de degradação do revestimento e seleccionar os circuitos eléctricos equivalentes que melhor descrevem o comportamento do sistema eletroquímico em estudo em cada fase de degradação. A título de exemplo, na Figura 16 encontram-se representados os ajustes (linhas a cheio) de alguns dos diagramas de Nyquist (pontos obtidos experimentalmente) obtidos para o provete P1 do primário PACE.

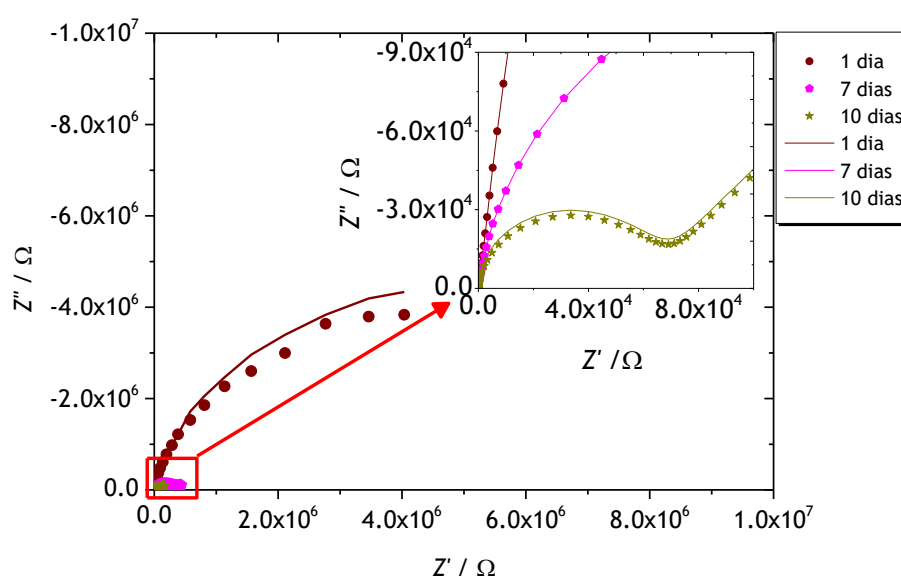


Figura 16 - Ajustes (linhas a cheio) dos diagramas de Nyquist (pontos obtidos experimentalmente) obtidos nos dias 1, 7 e 10 de imersão para o provete P1 do primário PACE.

Após o primeiro dia de imersão, o diagrama de Nyquist ainda não apresenta a forma de semicírculo, o que indica que ainda não se estabeleceu o contacto entre a solução e o substrato metálico. Desta forma, todos os diagramas com este comportamento foram ajustados com o CEE 2 [Figura 6 a)], que combina em paralelo a capacitância do revestimento (C_R) com a resistência dos poros (R_P).

A partir do momento em que os diagramas assumem a forma de semicírculo (sétimo dia de imersão) significa que o eletrólito alcançou o substrato metálico, formando-se uma interface eletrólito/substrato metálico. Assim, utilizou-se o CEE 3 como modelo de ajuste [Figura 7 a)], onde a resposta do revestimento (C_R e R_P) se situa nas altas frequências, enquanto que a resposta da interface eletrólito/substrato se encontra nas baixas frequências (C_{DC} e R_{TC}). Ainda assim, à medida que o estado de degradação do provete evolui, pode acontecer que os dois semicírculos se encontrem sobrepostos e não seja possível distinguir as respostas das duas constantes de tempo. Nestes casos, os ajustes foram feitos recorrendo ao CEE 2, assumindo que a capacitância (C_T) e a resistência (R_T) calculadas representam a combinação das capacitâncias e das resistências consideradas no CEE 3.

Por fim, a partir do décimo dia de imersão, o elemento de *Warburg* surge nos diagramas de Nyquist e a diferenciação dos dois semicírculos torna-se impossível devido às múltiplas reações que decorrem nesta fase de degradação. Este último comportamento foi ajustado com recurso ao CEE 5 [Figura 9 a)], que tem também em consideração a difusão dos produtos das reações de oxidação-redução que ocorrem à superfície do metal.

4.2.2 Comparação do desempenho dos primários

Nesta secção, serão apresentados e analisados os valores dos parâmetros resistência total (R_T), capacitância total (C_T), porosidade (P) e *water uptake* (φ), obtidos através de ajustes dos dados de impedância a circuitos elétricos equivalentes, para provetes sem corte dos primários em estudo.

As Figuras 17 a) e b) apresentam a evolução dos parâmetros R_T e C_T ao longo do tempo de imersão, obtidos para os primários estudados. Os valores apresentados representam a média obtida para os provetes considerados e o respetivo desvio-padrão associado.

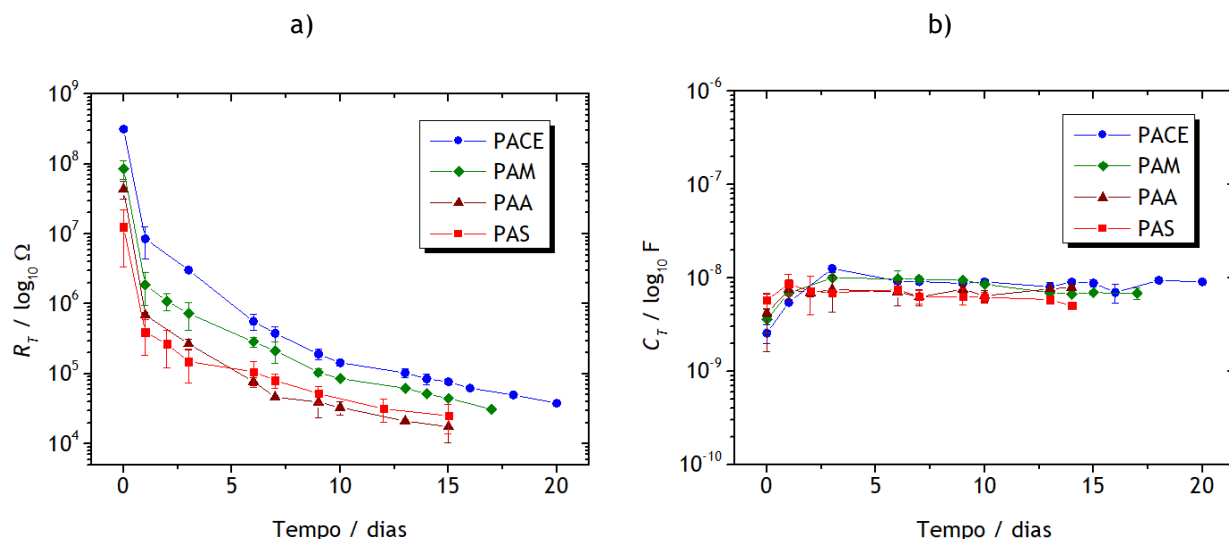


Figura 17- Evolução da a) resistência total e da b) capacitância total em função do tempo de imersão para os primários PACE, PAM, PAA e PAS.

Observando a Figura 17 a), rapidamente se verifica que a resistência total média obtida para todos os primários decresce de forma acentuada nos primeiros 3 dias de imersão. Este comportamento seria expectável, uma vez que o estabelecimento de contacto entre o eletrólito e o revestimento provoca neste um aumento do número e do tamanho dos poros, levando a uma diminuição do parâmetro R_p e a uma consequente diminuição da resistência total. À medida que o ensaio decorre, a diminuição da resistência total tende a estabilizar, coincidindo com o período em que o eletrólito alcança o substrato e as reações de corrosão se iniciam. Nesta fase, é de esperar que o parâmetro R_p assumira valores muito baixos e que a resistência à transferência de carga (R_{TC}) seja o parâmetro responsável pela diminuição contínua da resistência total até ao final do ensaio, uma vez que o valor de R_{TC} é tanto menor quanto mais avançado estiver o processo de corrosão.

Comparando o desempenho dos primários, verifica-se que o primário PACE apresenta a maior resistência total inicial ($10^8 \Omega$), seguido do PAM, do PAA e do PAS ($10^7 \Omega$). Ao fim de 3 dias de imersão, o primário PACE mantém uma resistência total elevada ($10^7 \Omega$), o primário PAM sofre um decréscimo acentuado da resistência total para $10^6 \Omega$ e, nos primários PAA e PAS, este parâmetro decresce para $10^5 \Omega$. Esta diminuição acentuada da resistência total indica que os primários PAA e PAS perdem a maioria da sua capacidade protetora por efeito barreira numa fase muito precoce dos ensaios, levando a que o eletrólito atinja o substrato metálico mais rapidamente, e a um consequente desenvolvimento mais acelerado das reações eletroquímicas. No final dos ensaios, verifica-se que a resistência total obtida é da ordem de grandeza $10^4 \Omega$ para todos os primários. No entanto, é de notar que o tempo de imersão diferiu bastante entre produtos, sendo que os primários PAA e PAS completaram 15 dias de imersão, o primário PAM atingiu 17 dias de imersão, e o PACE alcançou este valor de

resistência ao fim de 20 dias de imersão. Isto sugere que, nos provetes PAA e PAS, a degradação desenvolve-se de forma mais evidente. Adicionalmente, pela observação dos diagramas de Nyquist do PAM, do PAA e do PAS (Figuras E.4. a E.12. do Anexo E), é possível verificar que o contacto entre o eletrólito e o substrato ocorre nos primeiros 2 dias de imersão, contrariamente ao PACE (Figuras E.1. a E.3. do Anexo E) onde o formato de semicírculo apenas surge ao fim de 7 dias.

No que diz respeito à capacitância total [Figura 17 b)], verifica-se que ocorre um aumento deste parâmetro nos primeiros momentos de imersão para os quatro primários estudados. Este aumento está diretamente relacionado com o aumento da capacitância do revestimento (C_R), uma vez que este elemento está associado à quantidade de água absorvida, sendo de esperar que o seu valor aumente à medida que o número e tamanho de poros aumentam, levando a que a película de primário incorpore mais eletrólito. Numa fase mais avançada da imersão, é possível observar que os valores de C_T tendem a estabilizar, acontecimento que se atribui à contribuição da capacitância de dupla camada (C_{DC}). Este parâmetro traduz a aglomeração de cargas na dupla camada elétrica formada na interface eletrólito/substrato, sendo que o seu valor varia conforme a área de contacto entre o metal e o eletrólito. Isto é, aumenta com a degradação do revestimento, mas também diminui com a acumulação de produtos de corrosão. Ou seja, o balanço entre a ocorrência destes dois fenómenos resulta na estabilização da capacitância total até ao fim do ensaio.

Assim sendo, conclui-se que os resultados obtidos demonstram que todos os primários apresentam uma evolução semelhante dos parâmetros R_T e C_T , sendo que o comportamento anticorrosivo assumido pelo PACE é superior ao proporcionado pelo PAM e os primários com pior desempenho são o PAA e o PAS. Estas conclusões vão de encontro ao esperado, tendo em conta a natureza química das resinas presentes nas suas formulações, e estão de acordo com as conclusões apresentadas no subcapítulo anterior.

Evolução da porosidade e do water uptake ao longo do tempo

Nas Figuras 18 a) e b) apresentam-se a evolução da porosidade e da quantidade de água absorvida pelo revestimento ao longo do tempo de imersão, para cada primário em estudo.

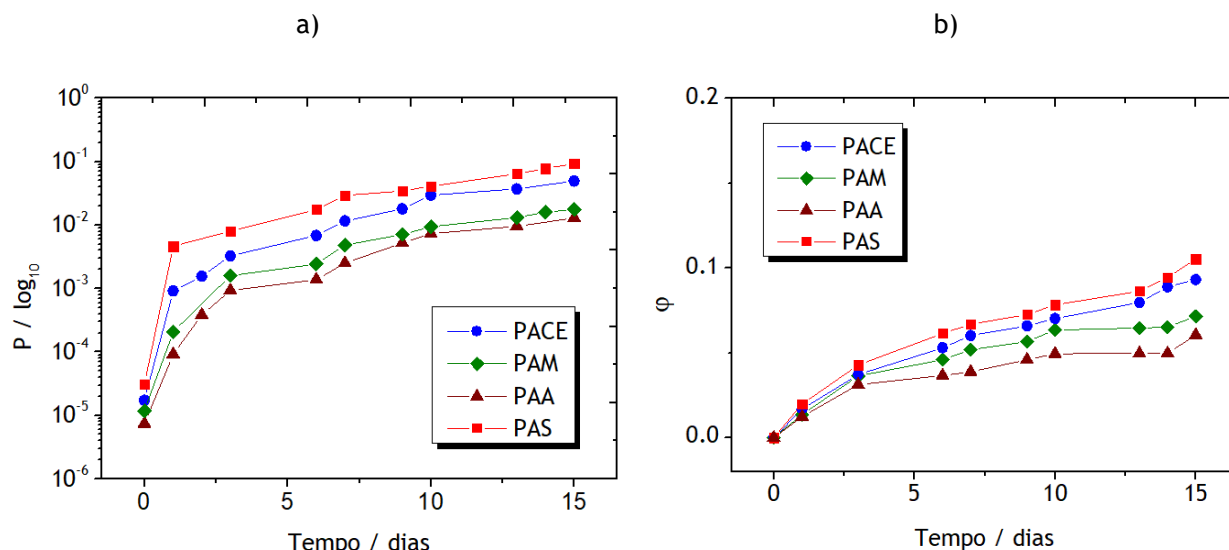


Figura 18 - Evolução da a) porosidade e da b) absorção de água em função do tempo de imersão para os primários PACE, PAM, PAA e PAS.

Analisando a Figura 18 a), constata-se que os valores de porosidade inicial não variam muito entre primários. Além disso, desde o início até ao fim dos ensaios, o primário mais poroso é o PAS, seguido do PACE, do PAM e, por fim, do PAA. No início dos ensaios, a porosidade dos primários aumenta de forma acentuada, associada à diminuição significativa da resistência dos poros (R_p), seguindo-se um aumento mais suave deste parâmetro até ao fim do tempo de imersão, que acompanha a diminuição gradual da resistência à transferência de carga (R_{CT}), à medida que as reações eletroquímicas se desenvolvem.

Tendo em consideração que a porosidade de cada primário se relaciona diretamente com a respetiva razão $PVC/CPVC$, é de esperar que um primário com menor $PVC/CPVC$ seja menos poroso, uma vez que possui maior quantidade de resina a preencher os espaços entre as partículas sólidas existentes. Analogamente, um primário com maior $PVC/CPVC$ será, à partida, mais poroso, dado que o teor de resina é menor, pelo que haverá mais espaços entre as partículas por preencher. Importa salientar que o facto do primário PACE assumir o melhor desempenho anticorrosivo em estudos anteriores e, simultaneamente, possuir maior porosidade que os primários PAM e PAA, permite corroborar a importância da resina selecionada (epóxi-amina) na proteção anticorrosiva conferida.

Relativamente à evolução do *water uptake* [Figura 18 b)], a tendência permanece a mesma, corroborando a relação existente entre o aumento da porosidade e o aumento da difusão de água através do revestimento. Nos primeiros momentos de imersão, verifica-se um *uptake* de água elevado por parte dos primários, associada ao aumento da capacitância do revestimento (C_R). De seguida, a quantidade de água absorvida aparenta estabilizar entre os 5 e os 10 dias, que corresponde a uma fase de saturação da película de primário onde a capacitância total (C_T) não altera significativamente devido ao balanço entre os fenómenos que ocorrem na

interface eletrólito/substrato. Na fase final, em que a proteção conferida pela película de revestimento é muito reduzida, verifica-se um aumento ligeiro do *uptake* de água, indicando uma degradação avançada do primário.

Observando a fase final dos ensaios, verifica-se que o primário com maior incorporação de água é o PAS (10 %), seguido do PACE (9 %), do PAM (7 %) e do PAA (6 %). Estes resultados encontram-se de acordo com o esperado, uma vez que a porosidade de uma película de revestimento funciona como uma fragilidade que se evidencia principalmente quando esta estabelece contacto com água. A partir desse instante, a presença de água vai levar a um aumento do tamanho dos poros e, conseqüentemente, a um aumento da difusão da solução através do revestimento, fenómeno que se intensifica para películas mais porosas.

Deste modo, conclui-se que a variação da porosidade e do *water uptake* é bastante semelhante para os quatro primários estudados, demonstrando-se que estes têm capacidade de absorver água em porções compreendidas entre 6 % e 10 %, o que indica uma boa resistência à água por parte dos primários. Além disso, conclui-se também que estes parâmetros se relacionam diretamente com a razão *PVC/CPVC*.

4.2.3 Influência da camada de acabamento na proteção do substrato metálico

Na prática, os primários estudados são convencionalmente aplicados no formato de esquema de pintura. Ou seja, após a aplicação do primário no substrato metálico a proteger, procede-se ainda à aplicação de uma camada de acabamento, que vai garantir uma maior longevidade da pintura e da proteção por esta conferida. Assim, pretende-se demonstrar a importância que a presença da camada de acabamento possui, em detrimento da utilização do primário em isolado.

Nesta secção, serão apresentados e analisados os valores dos parâmetros resistência total (R_T), capacitância total (C_T), porosidade (P) e *water uptake* (φ), obtidos através de ajustes dos dados de impedância a circuitos elétricos equivalentes, para provetes sem corte dos esquemas de pintura em estudo (PACE+A, PAM+A, PAA+A e PAS+A). Os diagramas de Nyquist relativamente aos esquemas de pintura encontram-se no Anexo E. Para estabelecer uma comparação direta, todos os resultados obtidos serão diretamente comparados com os apresentados na secção anterior, relativamente aos primários em isolado (PACE, PAM, PAA e PAS).

As Figuras 19 a), b), c) e d) demonstram a evolução da resistência total ao longo do tempo de imersão, obtidos para os primários e para os esquemas de pintura. A evolução da capacitância total para os primários e para os esquemas de pintura encontra-se no Anexo F.

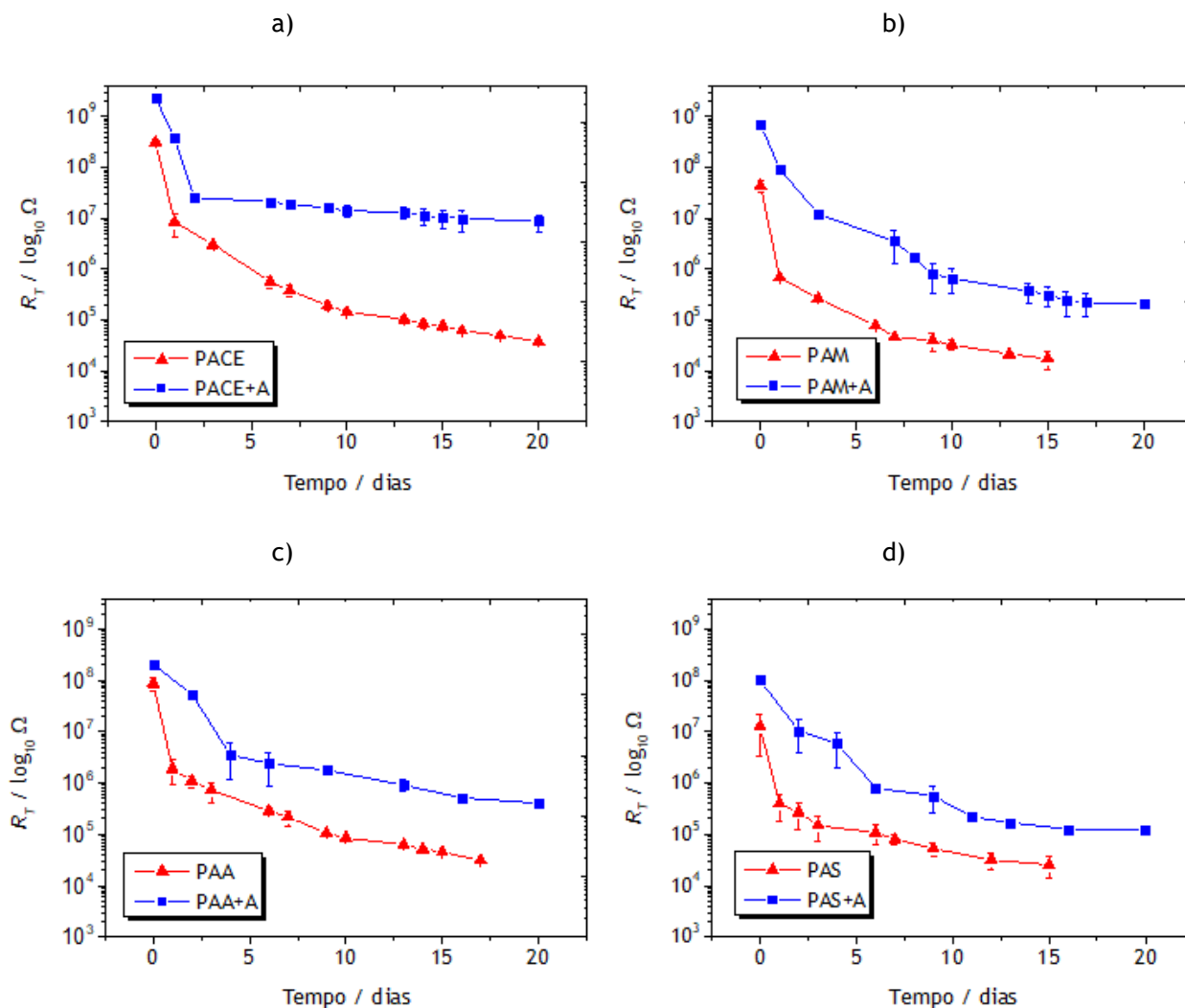


Figura 19 - Evolução da resistência total em função do tempo de imersão para os produtos a) PACE e PACE+A, b) PAM e PAM+A, c) PAA e PAA+A e d) PAS e PAS+A.

Observando as Figuras anteriores, é possível verificar que a resistência total inicial dos esquemas de pintura é sempre superior ao primário correspondente em cerca de uma ordem de grandeza. Além disso, à medida que os ensaios decorreram, a presença da camada de acabamento levou a um aumento significativo da resistência total média para todos os esquemas de pintura estudados. No PACE+A, os valores de R_T atingem um patamar estável na ordem de $10^7 \Omega$ até ao final do ensaio de imersão, contrastando com a resistência total final do primário em isolado ($10^4 \Omega$). Nos restantes esquemas (PAM+A, PAA+A e PAS+A), a resistência total final obtida ($10^6 \Omega$) diferiu em duas ordens de grandeza relativamente aos primários analisados isoladamente ($10^4 \Omega$). Este comportamento era previsto, pois a camada de acabamento aumenta a proteção do substrato metálico por efeito barreira, o que leva a uma maior dificuldade dos agentes corrosivos para se difundirem até ao metal e, consequentemente, a uma maior resistência total. Além disso, os diagramas de Nyquist obtidos para os esquemas de pintura (presentes no Anexo E) demonstram que o contacto do

eletrólito com o substrato nunca é alcançado durante o tempo de imersão, uma vez que o formato de semicírculo nunca é atingido.

Relativamente à capacitância total (presentes no Anexo F), verifica-se que o comportamento assumido pelos esquemas de pintura não apresenta um aumento inicial de C_T , permanecendo sempre num patamar estável de valores desde o início até ao final dos ensaios. Tal pode ser justificado devido à presença da camada de acabamento, que permite impermeabilizar o sistema de tal forma que o contacto entre a película de revestimento e a água não provoca um aumento do número e tamanho de poros. Isto significa que a entrada de água não vai ocorrer em quantidades suficientemente elevadas para que a capacitância sofra alterações significativas. Assim, é de esperar que o *water uptake* verificado nos esquemas de pintura ao longo dos ensaios seja inferior ao observado nos primários em isolado.

De seguida, nas Figuras 20 a), b), c) e d) apresenta-se a evolução da porosidade ao longo do tempo de ensaio para os primários e esquemas de pintura em estudo.

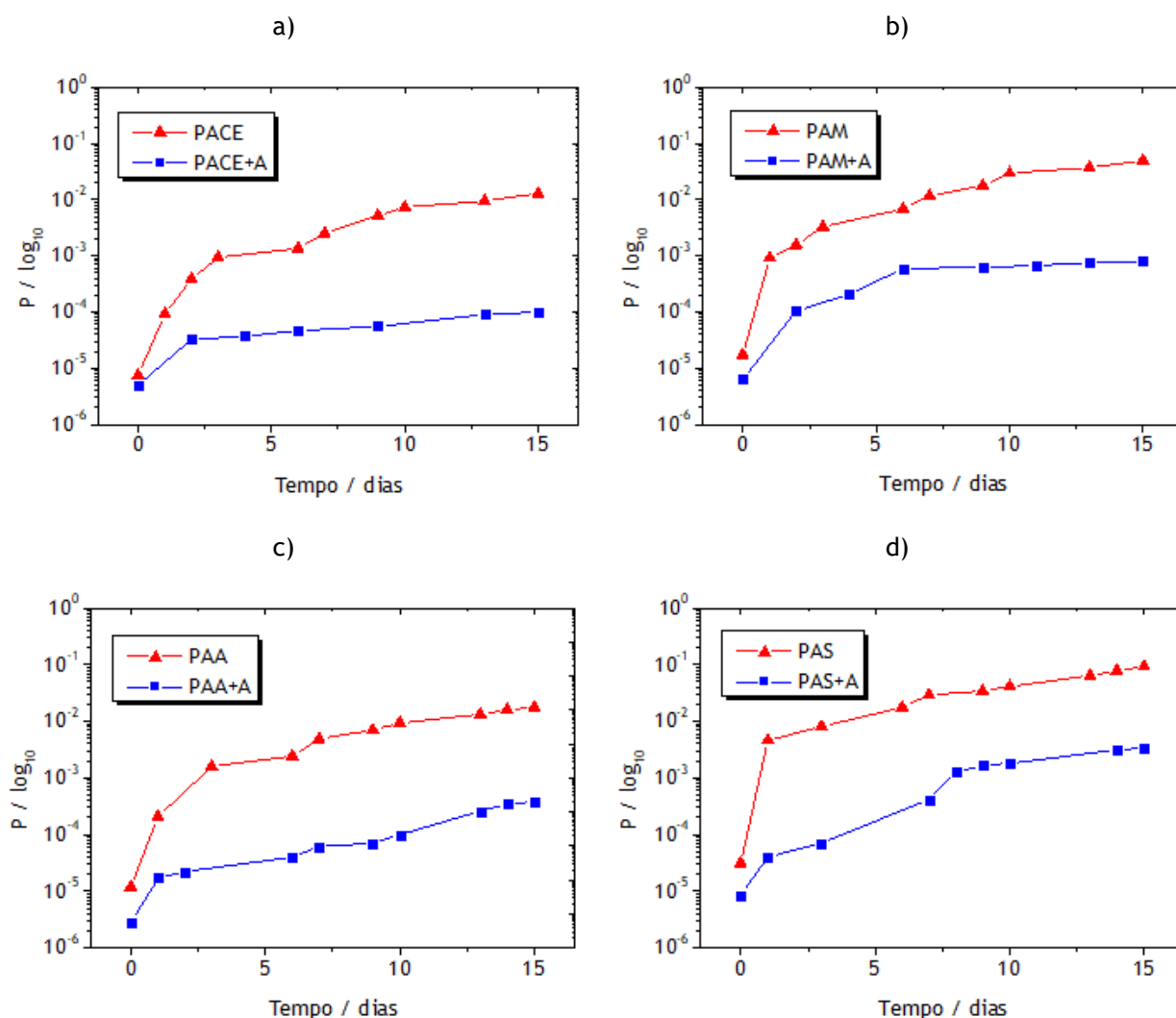


Figura 20 - Evolução da porosidade em função do tempo de imersão para os produtos a) PACE e PACE+A, b) PAM e PAM+A, c) PAA e PAA+A e d) PAS e PAS+A.

Com base nas Figuras anteriores, verifica-se que todos os esquemas de pintura apresentam uma porosidade inicial inferior ao respetivo primário. Além disso, a variação deste parâmetro ao longo do tempo de imersão é também sempre inferior ao primário correspondente, o que indica que a aplicação de uma camada de acabamento vai permitir que esta se conecte com o primário de forma efetiva, proporcionando uma maior proteção do substrato, não só por efeito barreira (associado ao aumento de espessura total de revestimento), mas também pela diminuição da porosidade resultante da junção das duas camadas.

Relativamente à quantidade de água absorvida pelos esquemas de pintura ao longo do tempo de imersão, os resultados obtidos encontram-se esquematizados nas Figuras 21 a), b), c) e d), em comparação com os dados obtidos para os primários em isolado.

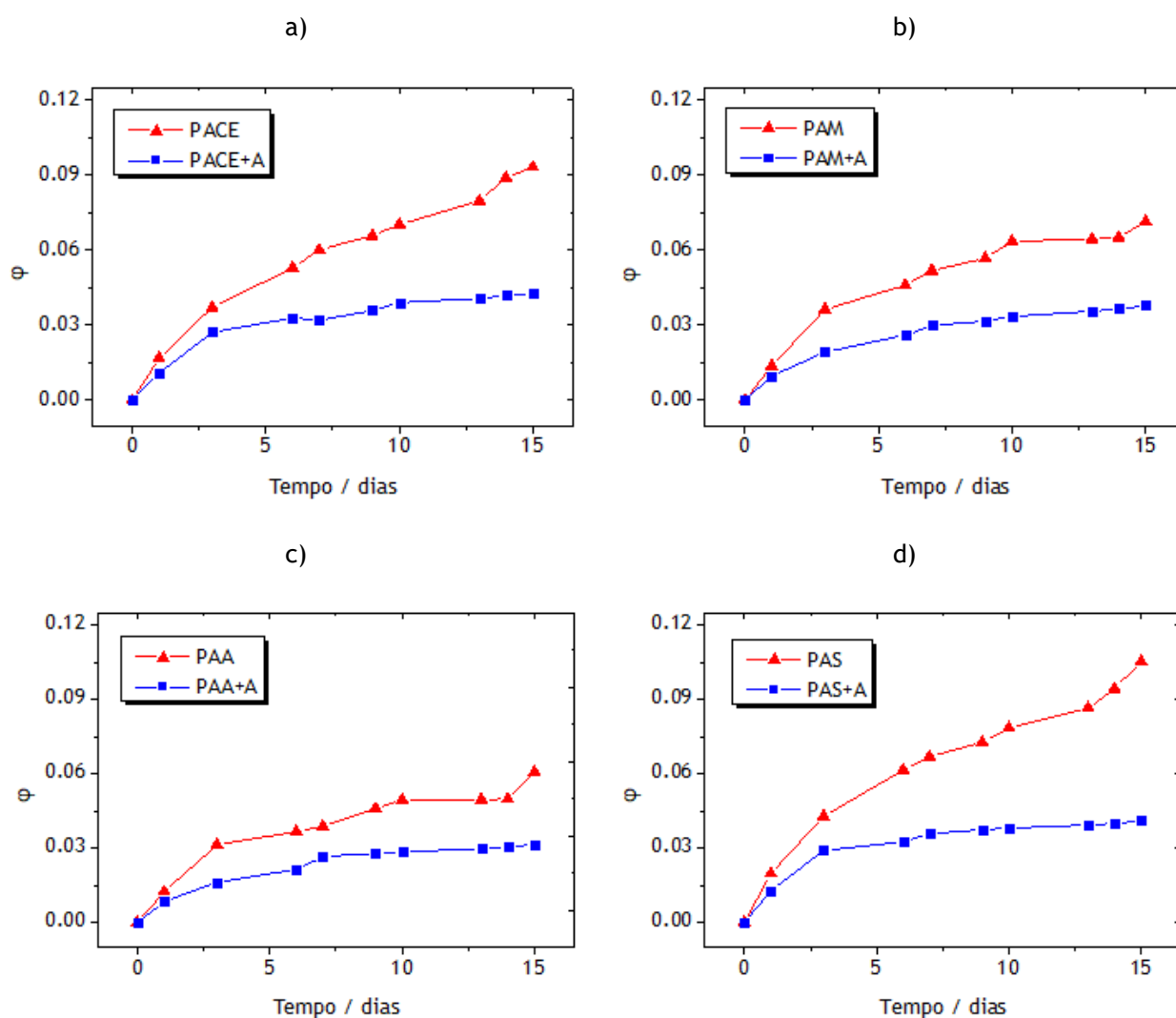


Figura 21 - Evolução da absorção de água em função do tempo de imersão para os produtos a) PACE e PACE+A, b) PAM e PAM+A, c) PAA e PAA+A e d) PAS e PAS+A.

Analisando as Figuras anteriores, verifica-se que o formato das curvas de *water uptake* obtidas para os esquemas de pintura são ligeiramente diferentes das obtidas para os primários em isolado. Numa fase inicial, existe igualmente um aumento da absorção de água, aliado ao

aumento da capacitância do revestimento (C_R) e numa fase intermédia apresentam igualmente uma estabilização dos valores de *uptake* de água, associada à estabilização dos valores de C_T . No entanto, no caso dos esquemas de pintura, para além de não se verificar um aumento acentuado do *water uptake* no início dos ensaios, não se verifica também uma fase final em que o sistema atinge a saturação e a quantidade de água presente volta a aumentar, contrariamente ao que se pode observar a partir do 13º dia de imersão para os primários em isolado. Isto indica que a presença da camada de acabamento, não só diminui a quantidade de água absorvida, mas também atrasa a saturação do esquema de pintura.

Observando a fase final dos ensaios, constata-se que o esquema de pintura que absorve menor quantidade de água é o PAA+A (3 %) e os restantes esquemas (PACE+A, PAM+A e PAS+A) possuem uma fração volumétrica de água incorporada correspondente a 4 %. Estes resultados vão de encontro ao esperado, uma vez que a diminuição da porosidade provocada pela camada de acabamento leva à constituição de um esquema de pintura que é robusto e resistente à entrada e acumulação de água. Assim, é possível, não só diminuir o *uptake* de água, mas também atrasar o fenómeno de difusão de eletrólito através do revestimento, aumentando o tempo de vida útil do esquema de pintura.

4.2.4 Previsão das propriedades anticorrosivas dos revestimentos orgânicos

A previsão das propriedades anticorrosivas é uma das principais linhas de investigação na área dos revestimentos orgânicos. Os produtos alvo de estudo ao longo desta dissertação apresentam características muito distintas, com o objetivo de servirem propósitos distintos, respondendo às diferentes necessidades que o mercado coloca. Conforme a sua formulação e a finalidade para o qual foram idealizados, cada produto terá um comportamento diferente quando sujeito a condições ambientais severas.

No que diz respeito à proteção anticorrosiva, é importante que o revestimento tenha a capacidade de proteger o substrato através do estabelecimento de uma barreira física entre os agentes corrosivos e o metal, e que mantenha as suas propriedades mesmo que seja afetado por um defeito ou imperfeição. Deste modo, recorreu-se aos ajustes de dados de impedância a circuitos elétricos equivalentes para quantificar o efeito barreira (baseado na resistência total de provetes intactos - R_{TI}) e a aderência (baseada na resistência total de provetes com defeito - R_{TD}) proporcionados por cada revestimento ou esquema de pintura antes de serem submetidos ao ensaio de imersão. Assim, os produtos com valores de R_{TI} e R_{TD} elevados são os que vão conferir a melhor proteção anticorrosiva ao longo dos ensaios.

Deste modo, a relação entre os parâmetros R_{TI} e R_{TD} para os produtos estudados (primários e esquemas de pintura) encontra-se representada na Figura 22.

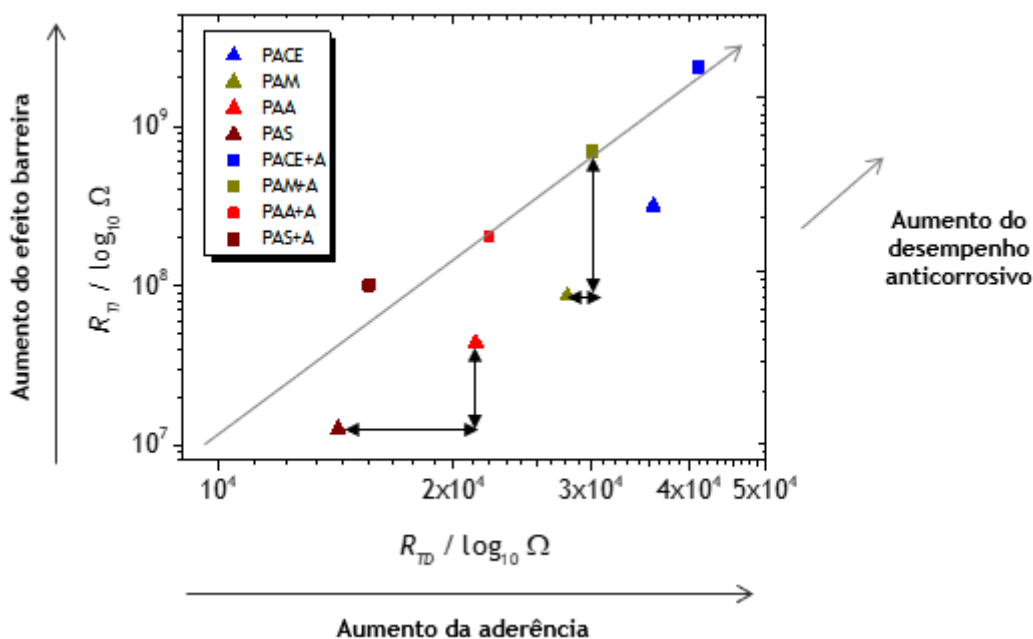


Figura 22 - Resistência total para provetes intactos em função da resistência total para provetes com defeito para os primários e para os esquemas de pintura estudados.

Observando a Figura 22, rapidamente se verifica que o produto com melhor desempenho é, sem dúvida, o esquema PACE+A, uma vez que se situa no canto superior direito do gráfico, indicando que possui os valores de R_{Ti} e R_{Td} mais elevados. Esta previsão coincide com as conclusões retiradas anteriormente, em que se constatou que este seria o sistema que oferece a melhor proteção anticorrosiva. De seguida, por ordem decrescente de desempenho anticorrosivo, destacam-se os restantes esquemas de pintura PAM+A, PAA+A e PAS+A. Relativamente aos primários anticorrosivos estudados, mais uma vez se comprova que o PACE é o primário que confere a melhor proteção anticorrosiva, seguindo-se o PAM, o PAA e o PAS. Estes resultados vão de encontro ao esperado, tendo em conta o comportamento já conhecido destes produtos.

Adicionalmente, também é possível verificar qual destas propriedades (aderência ou efeito barreira) melhora mais evidentemente para os produtos estudados. A título de exemplo, entre os primários PAS e PAA, o aumento de R_{Td} é superior ao aumento de R_{Ti} , demonstrando que a propriedade que mais se altera é a aderência. Tendo em conta que o primário é responsável por estabelecer um contacto efetivo com o substrato, penetrando em todas as suas irregularidades, o comportamento verificado era expectável. Por outro lado, entre o primário PAM e o esquema PAM+A, o aumento de R_{Ti} é superior ao aumento de R_{Td} , o que indica que a propriedade que é significativamente potenciada é a proteção por efeito barreira. Tal vai de encontro ao esperado, uma vez que o acabamento é a camada que fica em contacto com o exterior, sendo a sua função proteger o primário e o substrato de agentes corrosivos (boa proteção por efeito barreira).

5 Conclusões

O trabalho realizado na presente dissertação compreendeu dois estudos. Primeiramente, procedeu-se à análise de ensaios de NS, com o objetivo de conhecer e comparar o desempenho anticorrosivo dos vários produtos em estudo. De seguida, e com base nas conclusões retiradas, foram realizados ensaios de imersão com caracterizações periódicas por EIE, que permitiram quantificar a degradação dos provetes (através dos parâmetros R_T e C_T), bem como a variação da porosidade (P) e o *water uptake* (φ).

Através da análise de dados de um histórico de ensaios de NS, foi possível concluir que o primário PACE apresenta o melhor comportamento anticorrosivo, seguido do PAM, do PAA e do PAS. Adicionalmente, constatou-se que a influência da espessura de película seca é evidente principalmente nos primários com desempenho inferior (PAA e PAS) e que a constituição de um esquema de pintura potencia de forma significativa a proteção anticorrosiva do substrato metálico, prolongando o seu tempo de vida útil.

Relativamente aos ensaios de imersão com provetes de primários, concluiu-se novamente que o PACE apresenta o melhor desempenho anticorrosivo, seguido do PAM, do PAA e do PAS. A nível de porosidade, verificou-se que o primário mais poroso é o PAS, seguido do PACE, do PAM e do PAA. Esta tendência observada foi semelhante no que diz respeito ao *water uptake*, com níveis de incorporação de água compreendidos entre 6 % e 10 %. Em relação aos esquemas de pintura, verificou-se que a sua resistência total média é sempre superior ao primário correspondente. A nível da porosidade, verificou-se que todos os esquemas de pintura apresentam uma porosidade sempre inferior ao respetivo primário. No que diz respeito ao *water uptake*, concluiu-se que a constituição de um esquema de pintura permite diminuir significativamente a entrada e acumulação de água para 3 % (PAA+A) e 4 % (restantes esquemas).

Por fim, a determinação dos parâmetros R_{Ti} (resistência total para provetes intactos) e R_{Td} (resistência total para provetes com defeito) para os primários e esquemas de pintura estudados permitiu quantificar o efeito barreira e a aderência proporcionados por cada produto antes de estes terem sido submetidos aos ensaios de imersão. Adicionalmente, verificou-se que a propriedade que mais varia entre os primários é a aderência, enquanto que, entre os esquemas de pintura, a propriedade com maior peso é o efeito barreira.

Com este trabalho, conclui-se que a técnica de EIE constitui uma ferramenta extremamente útil para seleção prévia de provetes e para acompanhar o comportamento dos revestimentos orgânicos sujeitos a ensaios de envelhecimento acelerado, permitindo caracterizar e quantificar com rigor os fenómenos inerentes ao processo de corrosão.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

A presente dissertação tinha como objetivo estudar o desempenho de primários anticorrosivos aplicados individualmente e em esquema de pintura, com recurso a ensaios de NS e de imersão com caracterizações periódicas por EIE. Assim, este trabalho consistiu em avaliar o comportamento de cada produto quando sujeito a ensaios de nevoeiro salino e de imersão, através, primeiramente, da análise de dados de ensaios de NS realizados desde 2015 até ao momento, e posteriormente, da realização de ensaios de imersão com caracterizações periódicas por EIE.

Com o trabalho realizado, foi possível demonstrar a aplicabilidade da técnica eletroquímica como complemento fundamental para a melhor compreensão dos resultados obtidos pelos métodos de envelhecimento acelerado utilizados. Posto isto, é possível afirmar que os objetivos propostos foram alcançados com sucesso.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

A metodologia AC/DC/AC é uma técnica de envelhecimento eletroquímico que permite degradar revestimentos num período de tempo inferior aos métodos de envelhecimento acelerado convencionais. Além do trabalho exposto na presente dissertação, foram também estudadas as condições experimentais de AC/DC/AC para uma gama de espessuras mais elevada do primário PAA (50-60 μm), dado que se concluiu numa dissertação realizada anteriormente na CIN que os parâmetros experimentais adotados (Tabela 6) não foram os mais eficazes para intervalos de espessura superiores aos convencionalmente aplicados.

Tabela 6 - Parâmetros experimentais utilizados nos ensaios AC/DC/AC.

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

No trabalho mencionado, foi reportada a necessidade de um tempo total de 385 h de AC/DC/AC para degradar os provetes revestidos, contrastando com o tempo de degradação verificado para espessuras inferiores (80 a 100 h) e representando apenas uma diminuição de 29 h em relação aos ensaios de NS (414 h). Assim, numa primeira fase, os ensaios foram realizados considerando os parâmetros experimentais contemplados na Tabela 5. A duração dos ensaios de AC/DC/AC foi de 220 h, o que valida as conclusões retiradas na dissertação anteriormente desenvolvida. De seguida, numa tentativa de diminuir ainda mais o tempo de

ensaio, alterou-se a tensão de polarização para -1,5 V (mantendo os restantes parâmetros iguais) e verificou-se empolamento da película de revestimento em 20 h de ensaio, devido à formação de bolhas de hidrogénio na interface revestimento/substrato metálico.

Por motivos de escassez de tempo disponível, não foi possível obter as condições experimentais ótimas para os ensaios AC/DC/AC. No entanto, foi possível concluir que a tensão de polarização, que permite simultaneamente um envelhecimento eletroquímico semelhante ao envelhecimento por ensaios de NS e uma diminuição do tempo de degradação, se situa entre -1,1 V e -1,5 V.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Uma grande limitação inerente ao trabalho realizado nesta dissertação prende-se com o tempo disponível para realizar ensaios, tendo em conta que é necessário, não só preparar um grande número de provetes (por processos de polimento e desengorduramento), como também aguardar pelo tempo de cura dos revestimentos em estudo. Além disso, a duração dos ensaios de envelhecimento acelerado (nomeadamente o nevoeiro salino) pode ser de várias semanas, o que torna o processo de obtenção de resultados muito moroso.

Como trabalho futuro, sugere-se a aplicação da técnica de envelhecimento eletroquímico AC/DC/AC a esquemas de pintura. Além disso, seria interessante concluir o estudo iniciado relativamente às condições experimentais ótimas de AC/DC/AC para a degradação do primário PAA e iniciar um estudo semelhante para os restantes primários.

6.4 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido nesta dissertação representa um avanço no que toca à possibilidade de implementação das técnicas eletroquímicas no estudo do comportamento de revestimentos industriais. Tendo em conta todos os resultados obtidos, comprova-se a importância que a espectroscopia de impedância eletroquímica possui, não só na caracterização dos processos de corrosão, mas também na previsão das propriedades anticorrosivas dos revestimentos. Apesar da técnica de envelhecimento eletroquímico AC/DC/AC não ter sido explorada de forma exaustiva, as conclusões retiradas indicam que esta metodologia é promissora no que diz respeito à diminuição do tempo necessário para degradar revestimentos anticorrosivos.

A nível pessoal, o estágio que realizei na CIN foi uma experiência única e de grande importância para o meu crescimento profissional. Tive a oportunidade de desenvolver os meus conhecimentos nas áreas da eletroquímica e das tintas, sentindo-me apoiada em todas as fases deste percurso, e por isso estarei eternamente grata.

7 Referências

1. Kain, V., 12 - *Corrosion-resistant materials*, em *Functional Materials*, Elsevier. p. 507-547, 2012.
2. Nogueira, J., *Noções básicas de tintas e vernizes - Volume I*. Associação Rede Competência em Polímeros, 2008.
3. Koch, G., 1 - *Cost of corrosion*, em *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, A.M. El-Sherik, Woodhead Publishing, Boston. p. 3-30, 2017.
4. García, S., Suay, J., *A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC): Application to the optimisation of the cathaphoretic and curing parameters of a primer for the automotive industry*. Progress in Organic Coatings, 2007. **59**(3): p. 251-258.
5. McNaught, A., Wilkinson, A., *Compendium of chemical terminology*. 2.^a ed.: Blackwell Science Oxford, 1997.
6. Revie, R., *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. 4.^a ed.: John Wiley & Sons, 2008.
7. Sørensen, P., et al., *Anticorrosive coatings: a review*. Journal of Coatings Technology and Research, 2009. **6**: p. 135-176.
8. Stansbury, E., Buchanan, R., *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM International, 2000.
9. Gräfen, H., et al., *Corrosion: 1. Electrochemical*, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015.
10. da Silva Lopes, T., et al., *Accelerated aging of anticorrosive coatings: Two-stage approach to the AC/DC/AC electrochemical method*. Progress in Organic Coatings, 2020. **138**: p. 105-365.
11. Knudsen, O., Forsgren, A., *Corrosion control through organic coatings*. 2.^a ed.: CRC Press, 2017.
12. Fried, J., *Polymer Science and Technology*. (2014), Pearson Education.
13. Mischke, P., 1 - *Introduction*, em *Film formation in modern paint systems*, Vincentz Network, 2010.
14. Jones, F., et al., *Effect of pigments on coating properties*. Organic Coatings: Science and Technology, 2017: p. 323-330.
15. Schaefer, K., Miszczyk, A., *Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc*. Corrosion Science, 2013. **66**: p. 380-391.
16. Jarman, J., Salvatin, J., *Comparison of polyurethane and polysiloxane coating systems in marine environments*, in *Materials Engineering Department*. (2013), California Polytechnic State University.
17. Bierwagen, G., et al., *EIS studies of coated metals in accelerated exposure*. Progress in Organic Coatings, 2003. **46**(2): p. 149-158.
18. García, S., Suay, J., *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*. Progress in Organic Coatings, 2006. **57**(3): p. 273-281.
19. CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A. *Quem Somos*. 2020; Disponível em: <https://cin.com/pt/quem-somos> [Acedido a 22 de Fevereiro de 2020].

20. *Top Companies Report - European Coatings Journal*. 2020; Disponível em: [https://www.european-coatings.com/Markets-companies/Coatings-market/Ranking-Europes-top-25-coatings-manufacturers-in-2020/\(cpg\)/LA0105?utm_source=interne-verweis-redaktion&utm_medium=referral&utm_campaign=Online-Verweise_Redaktion&cpg=LA0105](https://www.european-coatings.com/Markets-companies/Coatings-market/Ranking-Europes-top-25-coatings-manufacturers-in-2020/(cpg)/LA0105?utm_source=interne-verweis-redaktion&utm_medium=referral&utm_campaign=Online-Verweise_Redaktion&cpg=LA0105) [Acedido a 19 de Agosto de 2020].
21. *Top Companies Report - Coatings World Journal*. 2020; Disponível em: <https://www.coatingsworld.com/heaps/view/7401/1/> [Acedido a 19 de Agosto de 2020].
22. Cremer, N., *Prohesion compared to salt spray and outdoors*. Presentation to Federation of Societies for Coatings Technology, 1989.
23. *Chapter 8 - Salt fog tests*, em *Corrosion Testing for Metal Finishing*, V.E. Carter, Butterworth-Heinemann. p. 45-58, 1982.
24. O'Hayre, R., et al., *Fuel cell fundamentals*. 3.^a ed.: John Wiley & Sons, 2016.
25. Mansfeld, F., et al., *Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC impedance measurements*. *Corrosion*, 1982. **38**(9): p. 478-485.
26. Murray, J., Moran, P., *An EIS study of the corrosion behavior of polyethylene coating holidays in natural soil conditions*. *Corrosion*, 1989. **45**(11): p. 885-895.
27. Rammelt, U., Reinhard, G., *Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals*. *Progress in Organic Coatings*, 1992. **21**(2): p. 205-226.
28. Bonora, P., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion*. *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(7): p. 1073-1082.
29. Beiro, M., et al., *Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness*. *Progress in Organic Coatings*, 2003. **46**(2): p. 97-106.
30. Wang, Z., et al., *An EIS analysis on corrosion resistance of anti-abrasion coating*. *Surfaces and Interfaces*, 2017. **6**: p. 33-39.
31. Hollaender, J., *Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)*. *Food Additives & Contaminants*, 1997. **14**(6-7): p. 617-626.
32. Bethencourt, M., et al., *Lifetime prediction of waterborne acrylic paints with the AC-DC-AC method*. *Progress in Organic Coatings*, 2004. **49**(3): p. 275-281.
33. Zadeh, M., et al., *Assessment of healed scratches in intrinsic healing coatings by AC/DC/AC accelerated electrochemical procedure*. *Surface and Coatings Technology*, 2016. **303**: p. 396-405.
34. Olivier, M., Poelman, M., *Use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the evaluation of electrocoatings performances*. *Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection*, 2012.
35. Cesiulis, H., et al., *The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy*, em *Nanostructures and thin films for multifunctional applications*, Springer. p. 3-42, 2016.
36. Lvovich, V., *Impedance Spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. (2012), John Wiley & Sons.
37. Vooy, A., et al., *Screening of coated metal packaging cans using EIS*. *Progress in Organic Coatings*, 2012. **73**(2-3): p. 202-210.
38. Duraisamy, R., et al., *Chemical degradation of epoxy-polyamide primer by electrochemical impedance spectroscopy*. *ISRN Corrosion*, 2012.

39. Deflorian, F., et al., *Organic coatings degradation: Comparison between natural and artificial weathering*. Corrosion Science, 2008. **50**(8): p. 2360-2366.
40. Walter, G.W., *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*. Corrosion Science, 1986. **26**(9): p. 681-703.
41. Hong, T., et al., *Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS*. Corrosion Science, 2002. **44**(1): p. 101-112.
42. Fan, C., et al., *Water uptake and interfacial delamination of an epoxy-coated galvanized steel: an electrochemical impedance spectroscopic study*. Progress in Organic Coatings, 2019. **137**: p. 105333.
43. Elkebir, Y., et al., *Effect of physical ageing onto the water uptake in epoxy coatings*. Electrochimica Acta, 2020. **337**: p. 135766.
44. Zhu, Y., et al., *EIS study on failure process of two polyurethane composite coatings*. Progress in Organic Coatings, 2010. **69**(1): p. 7-11.
45. Golnabi, H., et al., *Investigation of electrical conductivity of different water liquids and electrolyte solutions*. Iranian Physical Journal, 2009. **3**.
46. Allahar, K., et al., *Understanding AC-DC-AC accelerated test results*. Corrosion Science, 2010. **52**(4): p. 1106-1114.
47. Li, Y., Ning, C., *Latest research progress of marine microbiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling*. Bioactive Materials, 2019. **4**: p. 189-195.
48. Q-Fog Cyclic Corrosion Chamber. Disponível em: <https://www.q-lab.com/products/q-fog-cyclic-corrosion-chamber/q-fog-ssp-cct> [Acedido a 21 de Junho de 2020].
49. Forshee, A., *Accelerated corrosion testing, part I: an overview of 20 possible accelerated corrosion tests*. Metal Finishing, 1993: p. 50-54.
50. Floyd, F., et al., *Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels*. Progress in Organic Coatings, 2009. **66**(1): p. 8-34.

Anexo A - Espessuras dos provetes preparados

Os provetes preparados para trabalho experimental no âmbito desta dissertação foram utilizados nos ensaios de imersão e em câmara de nevoeiro salino, para completar o estudo 1. Em todas as amostras, a espessura de película seca considerada corresponde à média de várias medidas realizadas ao longo do provete.

Assim, na Tabela A.1. encontram-se resumidas as espessuras de película seca de cada provete preparado para os ensaios de imersão, para os primários e esquemas de pintura estudados.

Tabela A.1. - Espessuras de película seca dos provetes utilizados nos ensaios de imersão.

Produto	Corte	$d_{p1} / \mu\text{m}$	$d_{p2} / \mu\text{m}$	$d_{p3} / \mu\text{m}$
PACE	X	48	47	47
	NA	48	48	47
PAM	X	40	41	42
	NA	42	42	41
PAA	X	53	55	54
	NA	56	56	57
PAS	X	58	56	53
	NA	57	52	58
PACE+A	X	53+42	52+45	51+47
	NA	53+47	54+45	55+43
PAM+A	X	34+25	37+29	35+27
	NA	36+28	37+25	36+25
PAA+A	X	42+41	44+40	43+42
	NA	44+42	48+44	47+41
PAS+A	X	42+35	40+36	43+30
	NA	45+32	47+34	44+35

De forma semelhante, na Tabela A.2. encontram-se resumidas as espessuras de película seca de cada provete preparado para os ensaios de nevoeiro salino, para os primários e esquemas de pintura estudados.

Tabela A.2. - Espessuras de película seca dos provetes utilizados nos ensaios de NS.

Produto	Corte	$d_{p1} / \mu\text{m}$	$d_{p2} / \mu\text{m}$	$d_{p3} / \mu\text{m}$	$d_{p4} / \mu\text{m}$	$d_{p5} / \mu\text{m}$
PACE	X	58	58	58	-	-
	NA	58	57	58	-	-
PAM	X	39	39	40	40	41
PACE+A	X	52+48	52+40	53+47	52+48	51+45
PAM+A	X	38+27	37+30	37+29	37+28	37+26
PAA+A	X	42+40	43+41	41+39	43+40	41+38
PAS+A	X	46+32	45+33	45+30	43+32	44+32

Anexo B - Avaliação do grau de empolamento

Segundo a norma ISSO 4628, a avaliação do nível de empolamento é feita indicando a densidade das bolhas formadas e o seu tamanho. De forma a caracterizar o tamanho das bolhas, utiliza-se a mesma escala numérica mencionada anteriormente, onde 0 corresponde a defeitos não visíveis com ampliação de 10 vezes e 5 indica a presença de defeitos com dimensões superiores a 5 mm. Assim sendo, a nomenclatura utilizada consiste em aplicar a escala numérica de 0 a 5 para quantificar a densidade e o tamanho das bolhas, sendo este último precedido da letra “S” (a título de exemplo, uma avaliação 2(S2) indica que a superfície apresenta empolamentos em pouca quantidade, mas já com significado, e visíveis a olho nu).

Na Tabela B.2 encontram-se designados os vários níveis e a sua correspondência com o tamanho das bolhas.

Tabela B.2 - Correspondência entre a escala numérica e o tamanho dos empolamentos.

Escala numérica	Tamanho das bolhas
0	-
1	Visível com ampliação de 10 vezes
2	Visíveis a olho nu
3	Até 0,5 mm
4	(0,5-5) mm
5	>5 mm

Anexo C - Instalações experimentais

Neste anexo encontram-se fotografias das instalações experimentais utilizadas para o trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação.



Figura C.1 - Instalação experimental utilizada para os ensaios de imersão.



Figura C.2 - Instalação experimental utilizada para os ensaios eletroquímicos (EIE e AC/DC/AC).

Anexo D - Análise de ensaios de NS

O primeiro estudo realizado nesta dissertação consistiu no levantamento do histórico de ensaios de NS desde 2015 até à atualidade. Assim, na Figura D.1 encontra-se resumida a informação relativamente ao número e tipo de provetes analisados. Salienta-se que os ensaios com primário e acabamento (PACE+A, PAM+A, PAA+A e PAS+A) foram todos realizados internamente e com corte em cruz.

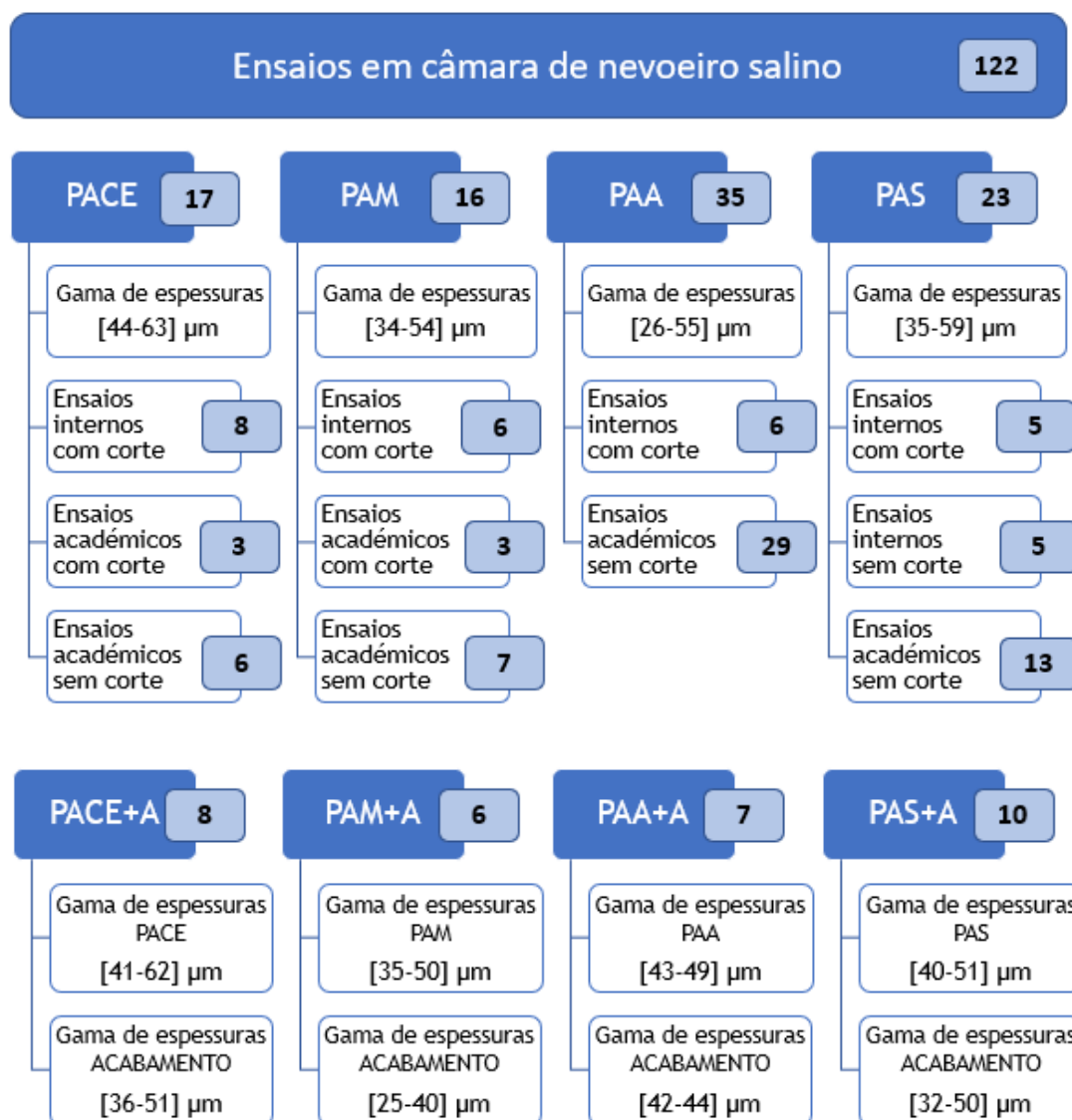


Figura D.1 - Descrição detalhada dos ensaios em câmara de nevoeiro salino analisados.

Anexo E - Diagramas de Nyquist

Neste anexo encontram-se representados os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras sem corte que foram submetidas aos ensaios de imersão dos primários PACE, PAM, PAA e PAS, e dos esquemas de pintura PACE+A, PAM+A, PAA+A e PAS+A.

Primário PACE

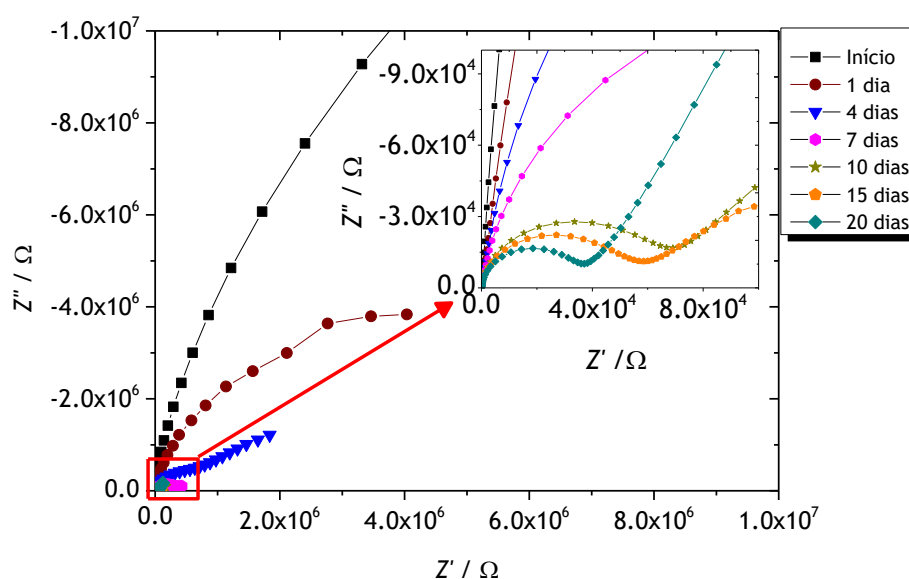


Figura E.1. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P1 do primário PACE sujeito ao ensaio de imersão.

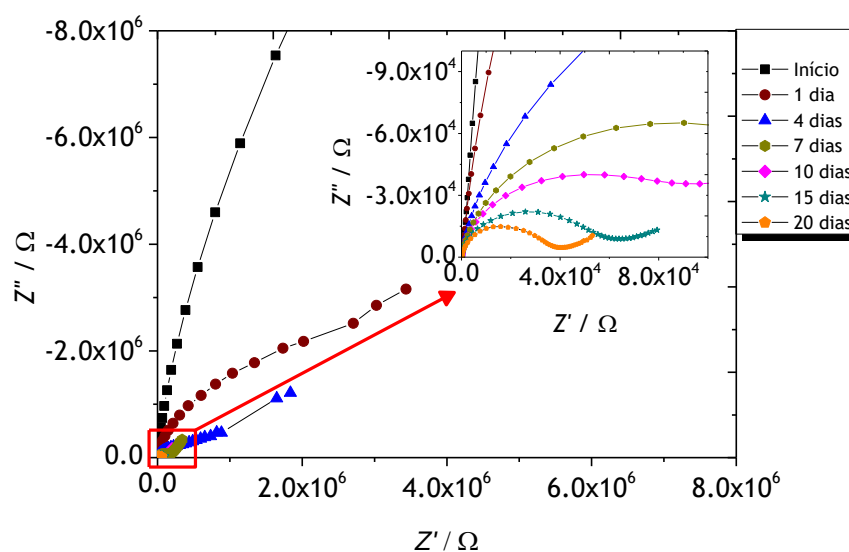


Figura E.2. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P2 do primário PACE sujeito ao ensaio de imersão.

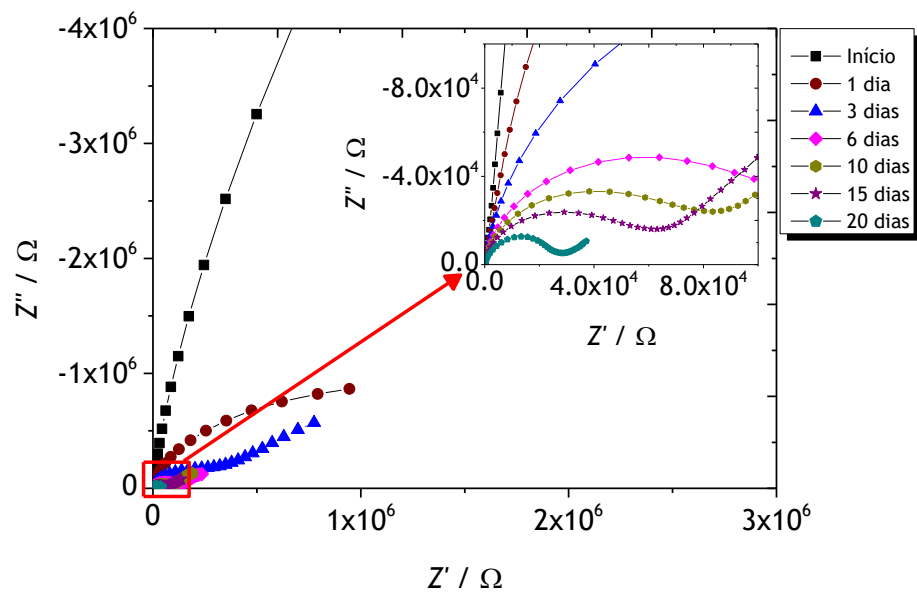


Figura E.3. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P3 do primário PACE sujeito ao ensaio de imersão.

Primário PAM

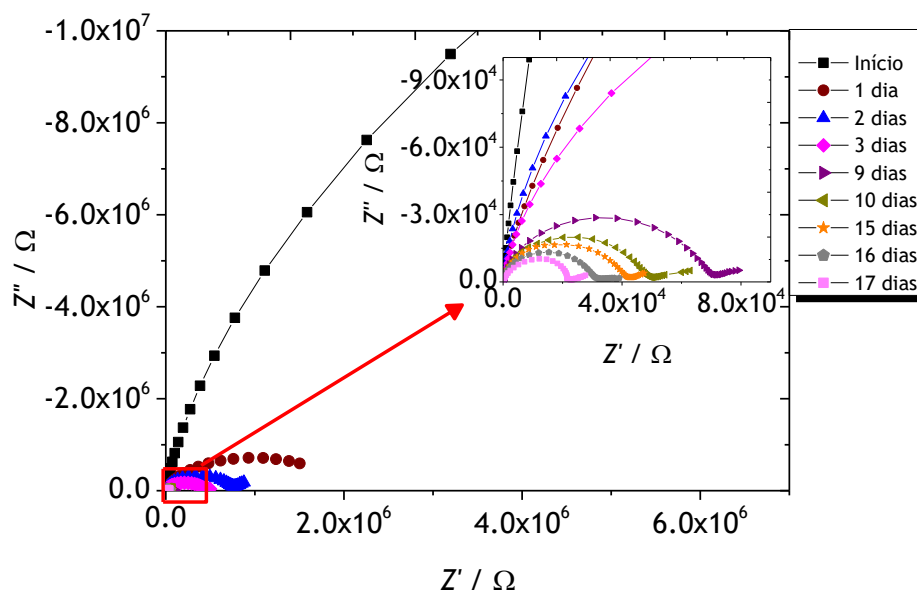


Figura E.4. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P1 do primário PAM sujeito ao ensaio de imersão.

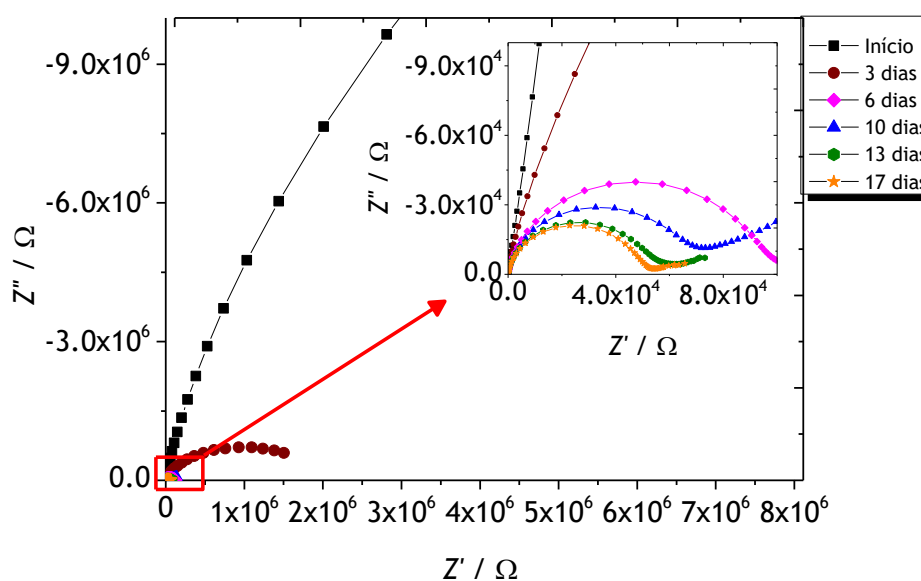


Figura E.5. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P2 do primário PAM sujeito ao ensaio de imersão.

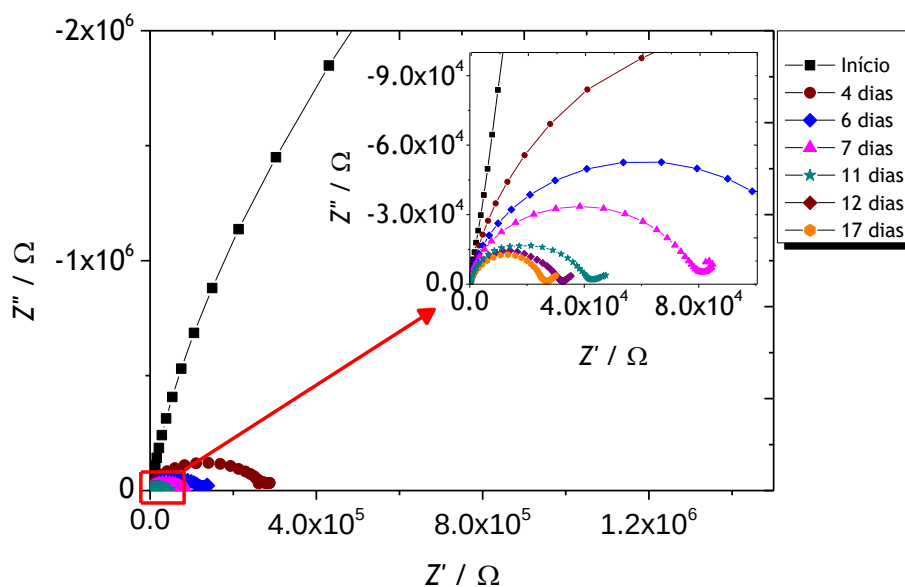


Figura E.6. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P3 do primário PAM sujeito ao ensaio de imersão.

Primário PAA

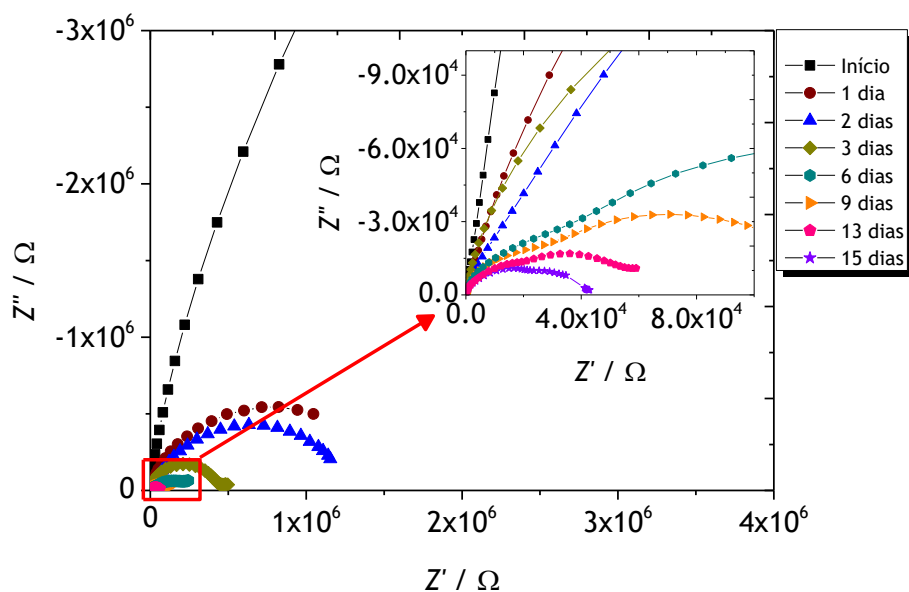


Figura E.7. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P1 do primário PAA sujeito ao ensaio de imersão.

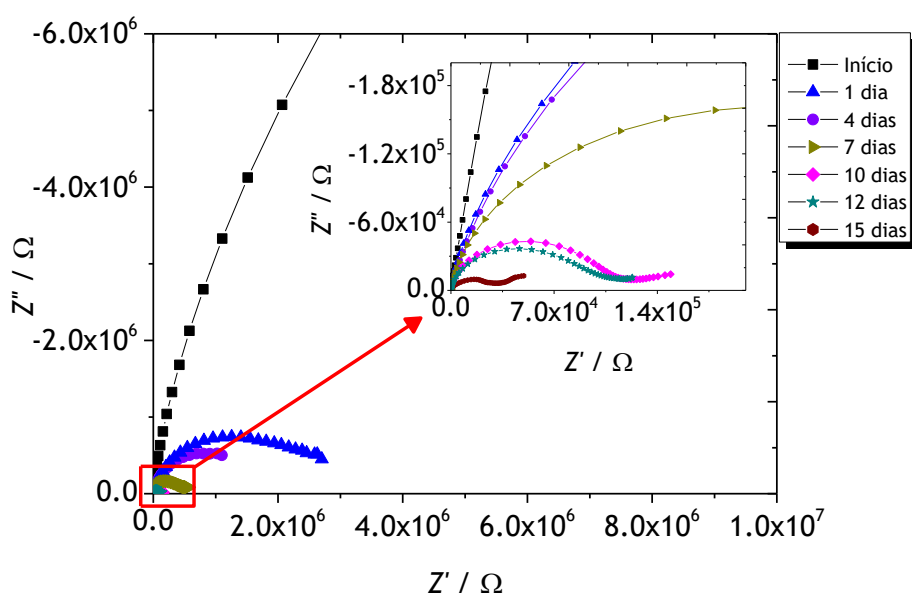


Figura E.8. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P2 do primário PAA sujeito ao ensaio de imersão.

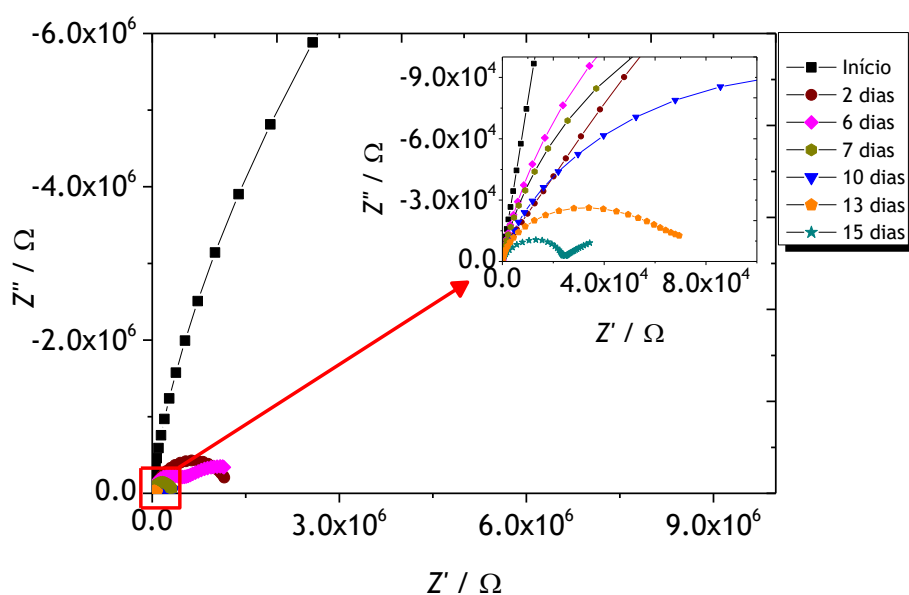


Figura E.9. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P3 do primário PAA sujeito ao ensaio de imersão.

Primário PAS

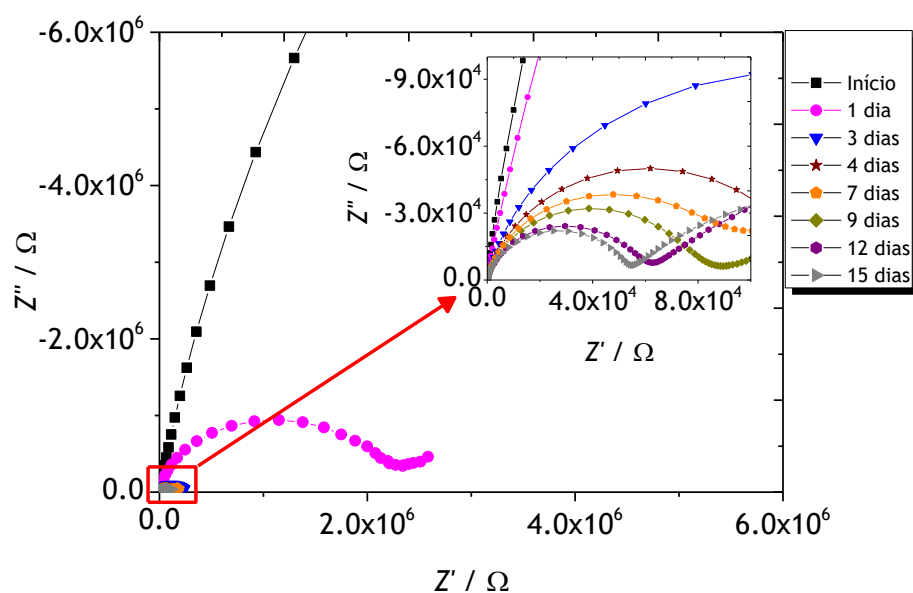


Figura E.10. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P1 do primário PAS sujeito ao ensaio de imersão.

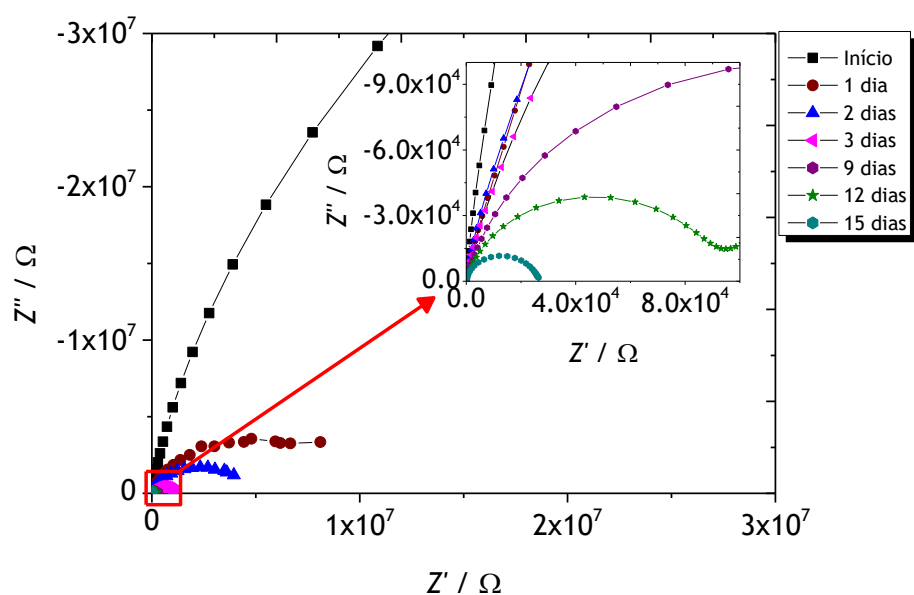


Figura E. 11. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P2 do primário PAS sujeito ao ensaio de imersão.

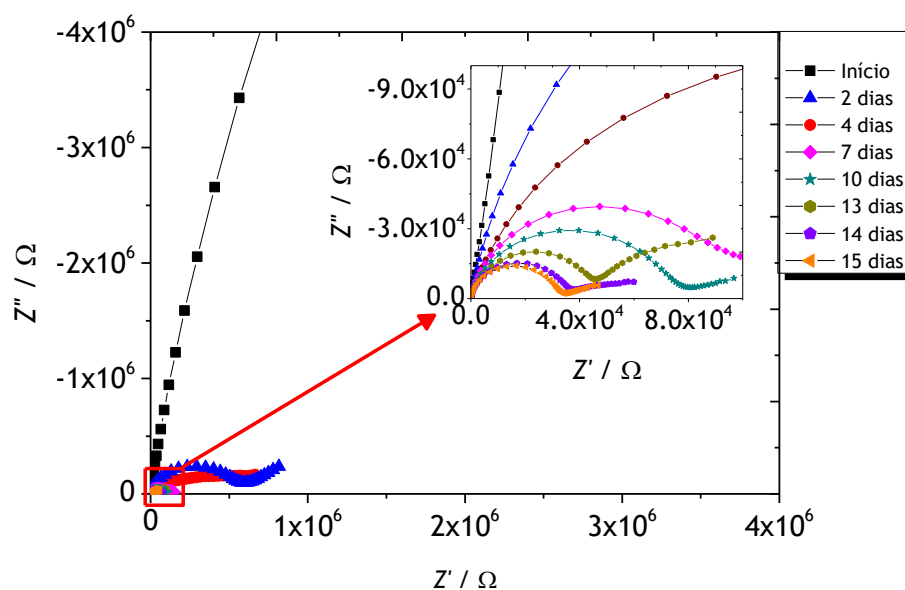


Figura E. 12. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P3 do primário PAS sujeito ao ensaio de imersão.

Esquema PACE+A

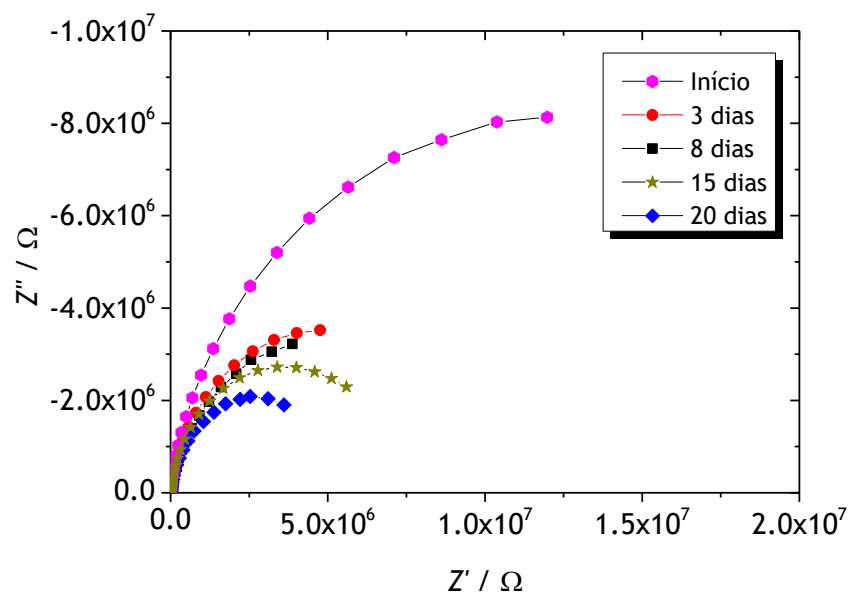


Figura E. 13. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P1 do esquema PACE+A sujeito ao ensaio de imersão.

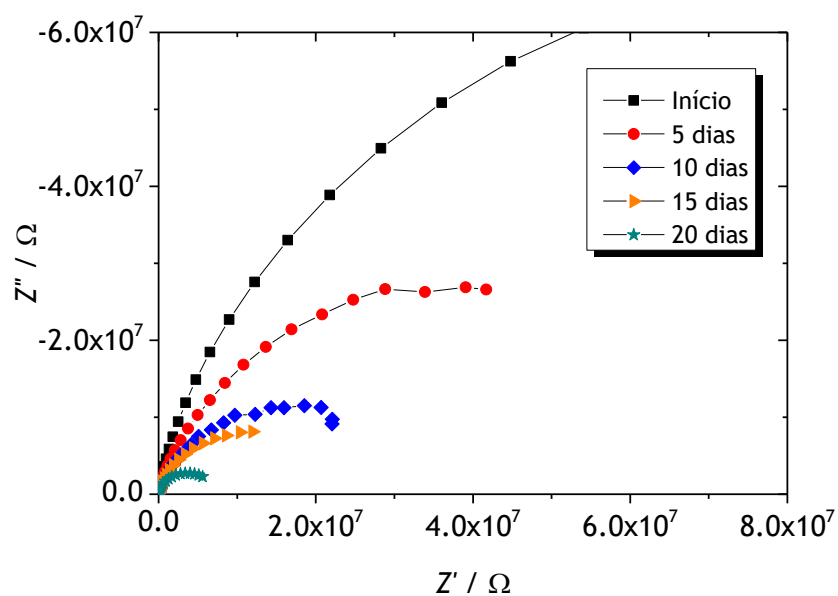


Figura E. 14. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P2 do esquema PACE+A sujeito ao ensaio de imersão.

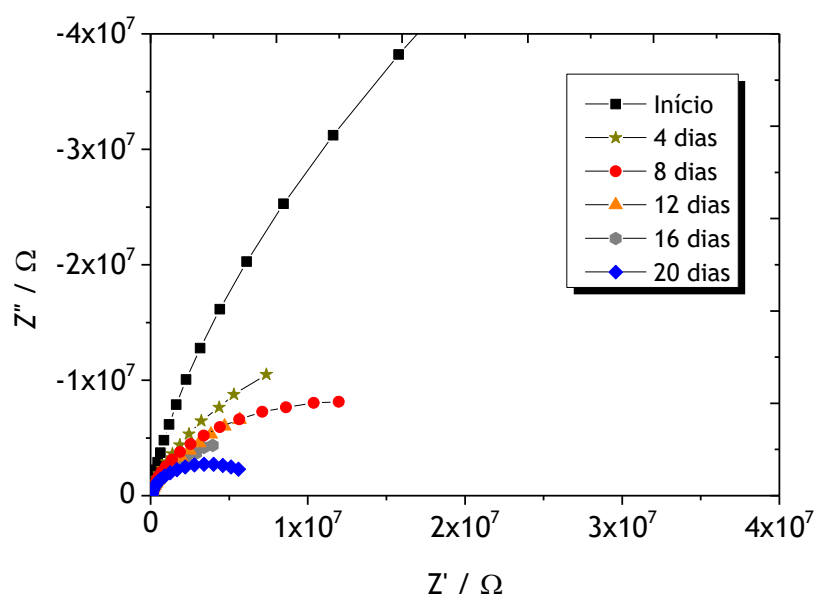


Figura E. 15. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P3 do esquema PACE+A sujeito ao ensaio de imersão.

Esquema PAM+A

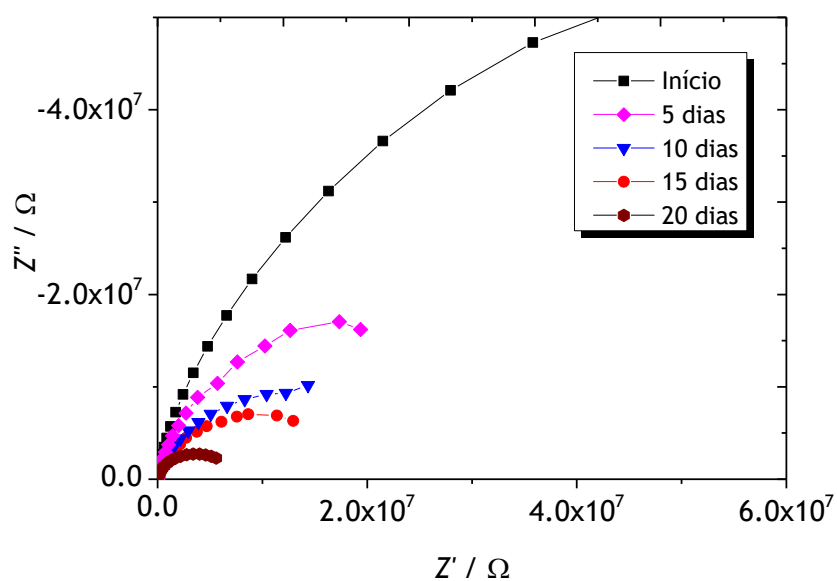


Figura E. 16. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P1 do esquema PAM+A sujeito ao ensaio de imersão.

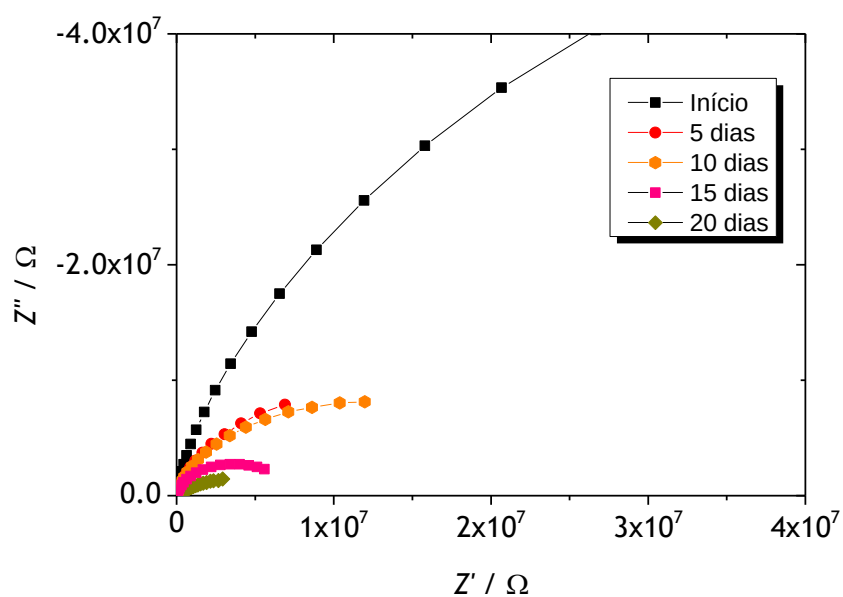


Figura E. 17. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P2 do esquema PAM+A sujeito ao ensaio de imersão.

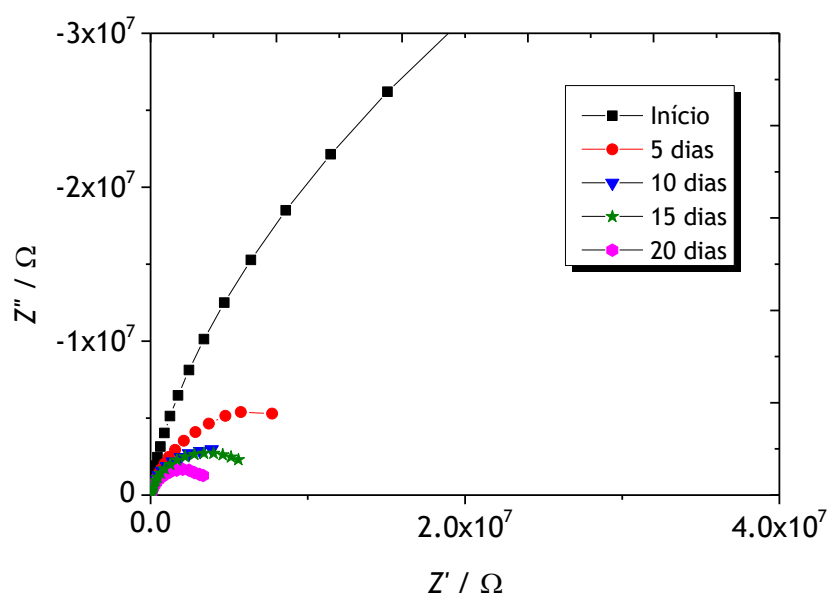


Figura E. 18. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P3 do esquema PAM+A sujeito ao ensaio de imersão.

Esquema PAA+A

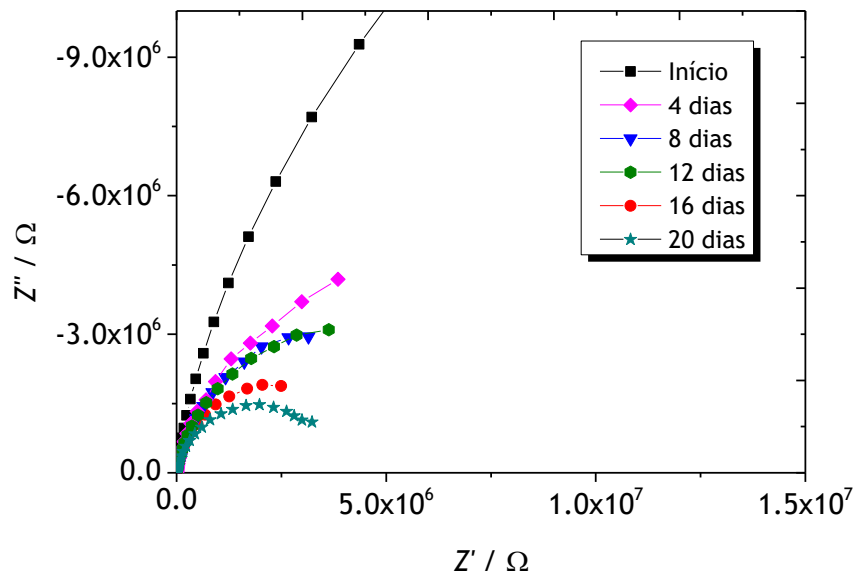


Figura E.19. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P1 do esquema PAA+A sujeito ao ensaio de imersão.

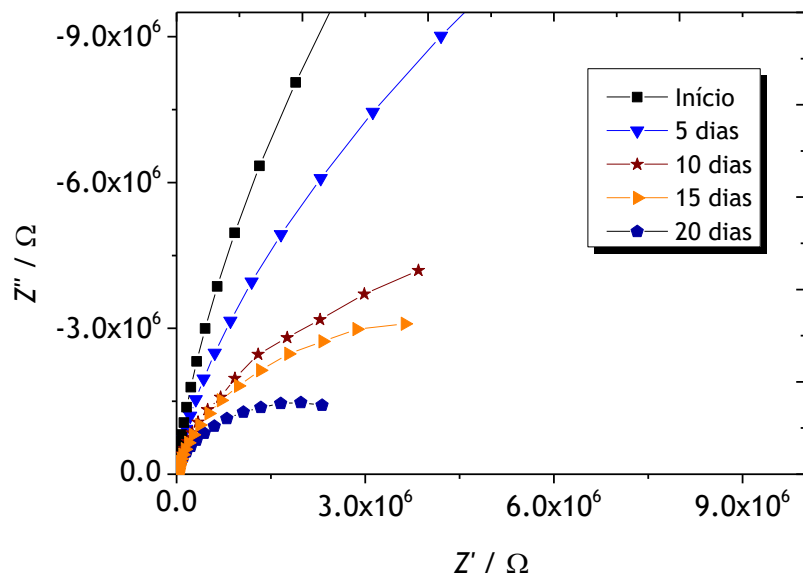


Figura E.20. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P2 do esquema PAA+A sujeito ao ensaio de imersão.

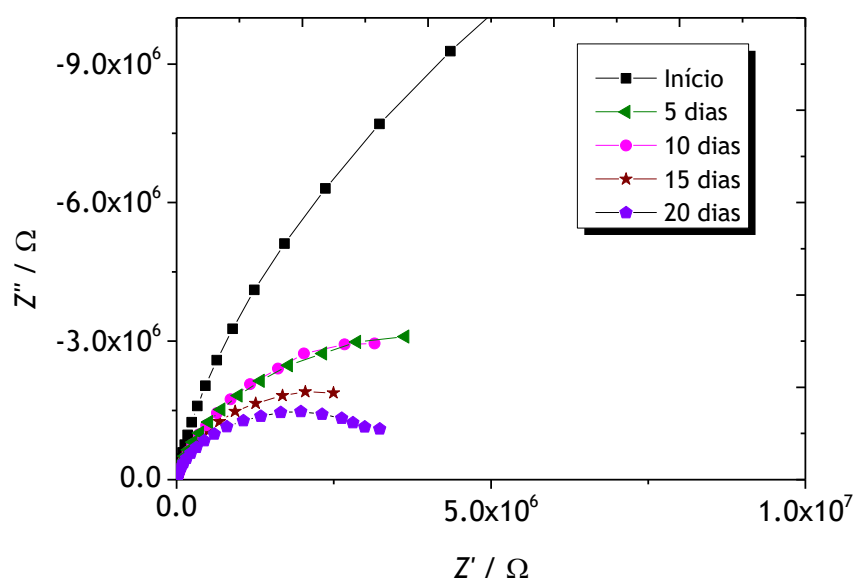


Figura E.21. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P3 do esquema PAA+A sujeito ao ensaio de imersão.

Esquema PAS+A

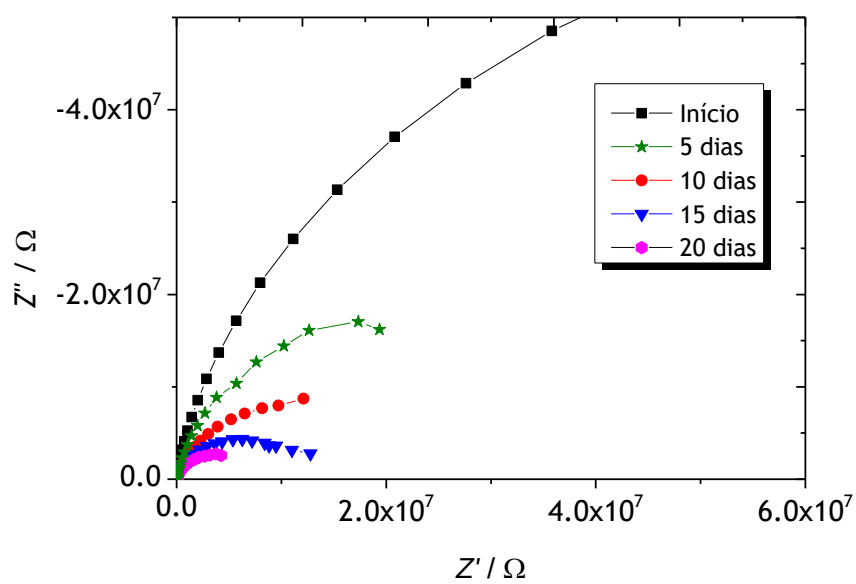


Figura E.22. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P1 do esquema PAS+A sujeito ao ensaio de imersão.

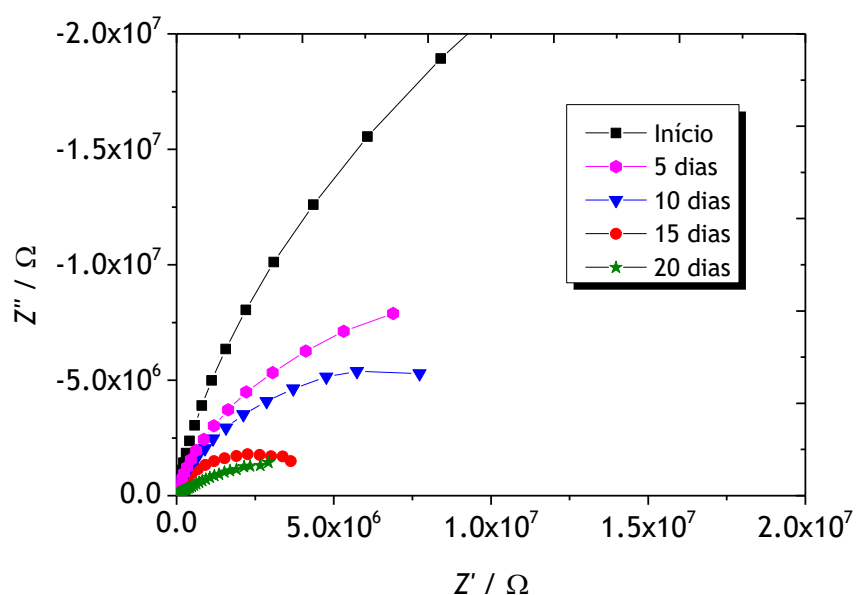


Figura E.23. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P2 do esquema PAS+A sujeito ao ensaio de imersão.

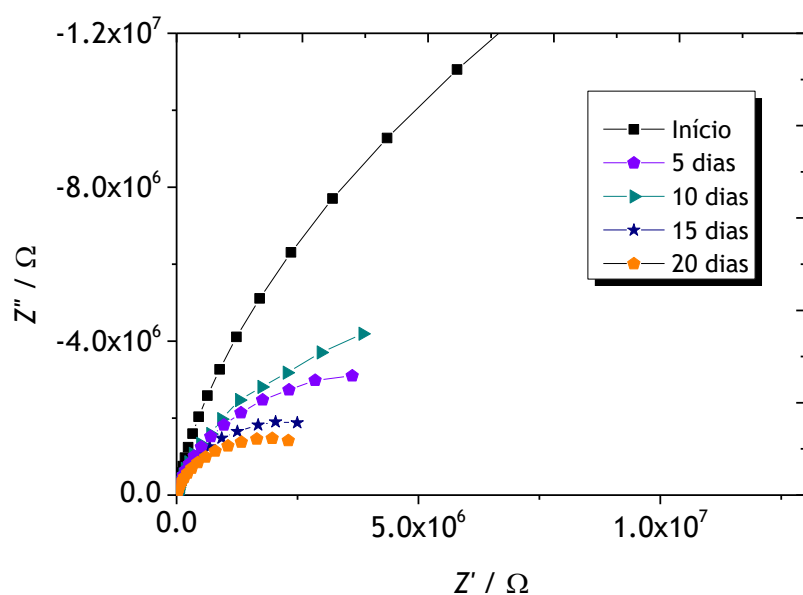


Figura E.24. - Evolução do diagrama de Nyquist ao longo dos dias de imersão para o provete P3 do esquema PAS+A sujeito ao ensaio de imersão.

Anexo F - Capacitância total dos esquemas de pintura

Neste anexo apresenta-se a evolução da capacitância total em função do tempo de imersão, para os esquemas de pintura PACE+A, PAM+A, PAA+A e PAS+A.

