

Análise da qualidade e do comportamento anticorrosivo de tintas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Cátia Sofia Nunes Pereira

Relatório de Estágio de Mestrado apresentada à

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em

Mestrado de Métodos Avançados e Acreditação em Análise
Química.

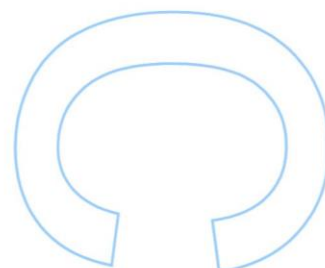
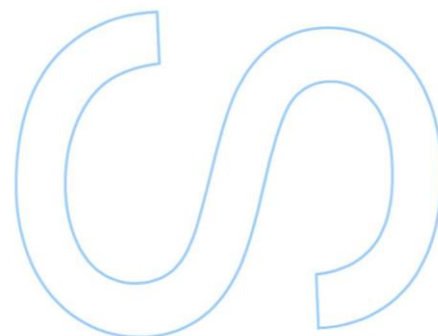
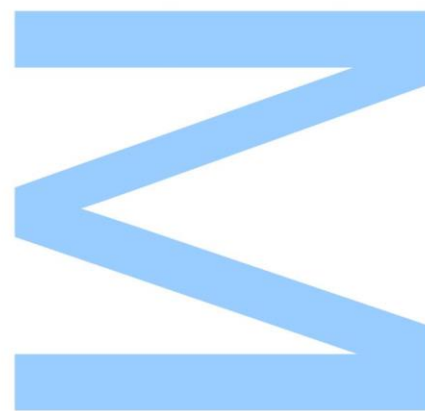
2020/2021

Orientador:

Professor Carlos Manuel de Meio Pereira, Professor, FCUP

Supervisor:

Mestre Alberto Paulo de Melo Ferreira, TSL

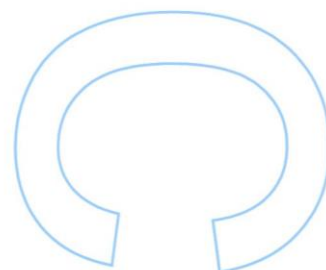
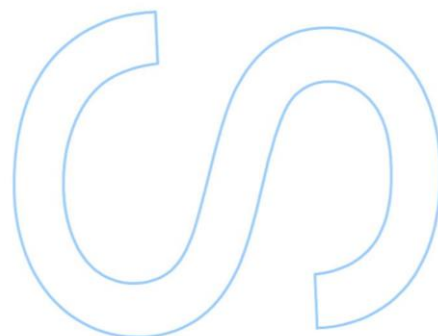
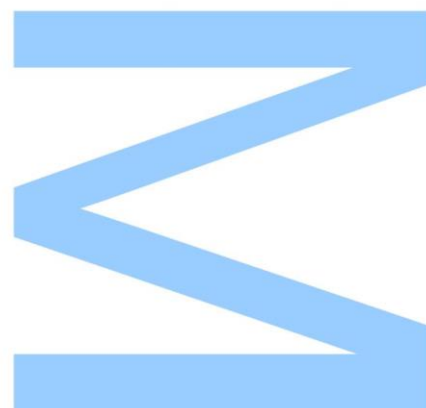




Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

A todos que contribuíram para a execução deste relatório de estágio de mestrado expresso aqui o meu agradecimento.

À TSL-Portugal Tintas pela oportunidade de desenvolver o projeto no âmbito do meu relatório de estágio do mestrado e por todo o apoio e recursos disponibilizados.

Ao Professor Carlos Pereira pela orientação, acompanhamento científico, palavras sábias e de encorajamento e também pela sua disponibilidade que mostrou para o desenvolvimento desta tese, um sincero obrigado.

Ao meu orientador na TSL, Doutor Paulo Ferreira, pelo excelente acompanhamento ao longo do trabalho, por todos os conhecimentos partilhados, pela paciência e disponibilidade e por toda a ajuda oferecida.

A todas as pessoas que trabalham na TSL pela forma acolhedora que me receberam, pelo apoio e partilha de conhecimentos.

Aos meus pais pelo esforço que sempre fizeram para que eu cumprisse os meus sonhos, por permitirem que eu frequentasse o curso, pela ajuda nos momentos mais difíceis e por sempre acreditarem em mim e nas minhas capacidades.

Aos meus amigos, em especial à Patrícia Moreira, Catarina Dias, Mariana Moreira, Maria Reis e Mariana Guerra pelo incentivo, apoio e amizade e por me ajudarem a descansar e relaxar.

Ao Diogo, pela enorme paciência e carinho, pelas palavras de coragem nos momentos mais difíceis e por sempre acreditar em mim e me apoiar.

Resumo

O relatório de estágio teve como objetivo a identificação dentro dos pigmentos anticorrosivos estudados aqueles que apresentam um melhor desempenho. Neste projeto foram caracterizados vários primários produzidos com os diferentes pigmentos e comparados com a tinta que contém crómio (VI) que era muito utilizado até a sua proibição em 2019.

O projeto foi desenvolvido na empresa TSL, Portugal com parceira com a Faculdade de Ciência da Universidade do Porto. No trabalho estudaram-se dois tipos de resinas e 8 tipos de pigmentos anticorrosivos aplicados em dois substratos, alumínio e ferro. Estudou-se também a influência da variação da concentração dos pigmentos na proteção anticorrosiva, com concentrações do pigmento a variar entre 3,04%, 6% e 10%.

Conclui-se que a tinta contendo a resina epóxi foi a que apresentou um melhor desempenho na proteção anticorrosiva que a resina fenólica, tanto no ferro como no alumínio. A tinta contendo o pigmento crómio (VI) é a pior tanto no alumínio e no ferro, quando usado a resina fenólica. Já quando usado resina epóxi, a tinta contendo fosfato de crómio é o pior tanto no alumínio e no ferro. As melhores tintas são as que contêm os pigmentos ZMP e ZCP-Plus.

No estudo da variação da concentração dos pigmentos, conclui-se que as tintas que apresentam melhor desempenho são as que contêm os pigmentos 6% fosfato de crómio (FC) e 10% fosfato de zinco.

Realizou-se ensaios de câmara de nevoeiro salino e as tintas que apresentaram um pior desempenho foi as que continham os pigmentos FC, na resina fenólica, e os pigmentos CAPP e ZMP na resina epóxi. As tintas que apresentaram melhores resultados e uma boa aderência foram as tintas contendo Crómio VI e CP, na resina fenólica e os pigmentos CMP e FC na resina epóxi.

Efetou-se a comparação das duas técnicas utilizadas para avaliar os desempenhos anticorrosivos das tintas, impedância eletroquímica e câmara de nevoeiro salino, com a ajuda da técnica de análise hierárquica de aglomerados. Deduz-se que os resultados dos ensaios de nevoeiro ao fim de 270 horas (2 semanas) são mais próximos dos obtidos ao fim de 2 semanas e ao fim de 1 mês dos testes de impedância eletroquímica e que os resultados da impedância eletroquímica ao tempo 0 horas estão sempre muito afastados.

Abstract

The internship report aimed to identify within the anticorrosive pigments studied those that present the best results. In this project, several primers produced with the different pigments were characterized and compared with the chromium (VI) pigment, which was widely used until its prohibition in 2019.

The project was developed at the company TSL, Portugal in partnership with the Faculty of Science of the University of Porto. In the work, two types of resins and 8 types of anticorrosive pigments were studied on two substrates, aluminum and iron. The influence of pigment concentration variation on anti-corrosion protection was also studied, with pigment concentrations varying between 3.04%, 6% and 10%.

It is concluded that the paint containing the epoxy resin showed a better performance in anticorrosive protection than the phenolic resin, both in iron and aluminum. The paint containing the chromium (VI) pigment is the worst on both aluminum and iron when phenolic resin is used. When using epoxy resin, the paint containing chromium phosphate is the worst in both aluminum and iron. The best paints are those containing ZMP and ZCP-Plus pigments.

In the study of the variation in the concentration of pigments, it is concluded that the paints that present the best performance are those that contain 6% chromium phosphate and 10% zinc phosphate pigments.

Tests were carried out in a saline fog chamber and the paints that presented the worst performance were those containing the FC pigments, in the phenolic resin, and the CAPP and ZMP pigments in the epoxy resin. The paints that showed better results and good adhesion were the paints containing Chromium VI and CP, in the phenolic resin and the pigments CMP and FC in the epoxy resin.

The two techniques used to evaluate the anticorrosive performance of paints, electrochemical impedance and saline fog chamber were compared, with the help of the hierarchical cluster analysis technique. It is deduced that the results of the fog tests after 270 hours (2 weeks) are closer to those obtained after 2 weeks and after 1 month of the electrochemical impedance tests and that the results of the electrochemical impedance at time 0 hours are always far apart.

Índice

Agradecimentos.....	I
Resumo	II
Abstract	IV
Índice.....	V
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tabelas	XIII
Lista de Acrónimos/Abreviaturas.....	XV
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Apresentação da Empresa	2
1.3 Contributos do Trabalho	3
1.4 Organização da tese.....	3
2. Contexto e Estado de Arte	4
2.1 Tintas.....	4
2.1.1 Constituição das tintas.....	4
2.1.2 Classificação das tintas	8
2.1.3 Formulação de uma tinta	10
2.1.4 Avaliação das características da tinta.....	10
2.1.5 Degradação de uma tinta.....	11
2.2. Corrosão.....	12
2.2.1 Custos da Corrosão.....	12
2.2.2 Tipos de Corrosão	13
2.2.3 Corrosão de materiais ferrosos.....	17
2.2.4 Mecanismos de proteção anticorrosiva de uma tinta	20
2.2.5 Aderência	27
3. Técnicas Experimentais	28
3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	28
3.2 Teste da Câmara de Nevoeiro salino.....	37

3.3	AFM - Microscopia de Força atômica.....	39
3.4	HCA – Análise Hierárquica de Aglomerados.....	40
4.	Materiais e Métodos.....	41
4.1	Formulação das tintas.....	41
4.2	Preparação de superfície.....	43
4.2.1	Preparação da superfície para os testes preliminares	43
4.2.2	Preparação da superfície das chapas de ferro e alumínio	43
4.3	Impedância.....	44
4.3.1	Material e reagentes utilizados	44
4.3.2	Instrumentação.....	44
4.3.3	Condições experimentais.....	45
4.4	Câmara de Nevoeiro Salino.....	45
4.4.1	Material e Instrumentação	45
4.4.2	Procedimento Experimental.....	45
4.4.3	Caracterização e apresentação dos resultados	45
4.5	AFM.....	46
5.	Resultados e Discussão.....	47
5.1	Testes Preliminares	47
5.1.1	Estudos iniciais da Impedância eletroquímica.....	47
5.1.2	Caracterização das superfícies com AFM	56
5.2	Estudos de Impedância Eletroquímica das Tintas.....	59
5.2.1	Influência do tipo de resina	59
5.2.2	Influência dos pigmentos anticorrosivos	63
5.2.3	Influência da variação da concentração de pigmentos.....	75
5.3	Testes da Câmara de Nevoeiro Salino	81
5.3.1	Influência dos pigmentos anticorrosivos	81
5.3.2	Influência da variação das concentrações do pigmento	84
5.4	Comparação das técnicas	86
6	Conclusão.....	88

7	Bibliografia	89
	Anexo 1 – Gráficos da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	96
	1.1 Pigmentos Anticorrosivos ao longo do tempo.....	96
	1.2 Variação da concentração dos pigmentos anticorrosivos	102
	Anexo 2 – Imagens/Fotografias das chapas após nevoeiro salino	105
	2.1 Pigmentos Anticorrosivos em diferentes substratos após o nevoeiro salino	105
	2.2 Variação das concentrações do pigmento em diferentes substratos após o nevoeiro salino.....	108
	Anexo 3 – Resultados da chapa D.....	110
	3.1 Resultados a Impedância eletroquímica da chapa D.....	110
	3.2 Resultados dos ensaios da câmara de nevoeiro salino	116

Índice de Figuras

Figura 1: As percentagens das tintas produzidas para proteger e decorar construções, produtos industriais e fins especiais, adaptado de [1].	1
Figura 2: Componentes Principais da Tinta, adaptado [6].	5
Figura 3: Possíveis mecanismos de reação para a formação de resinas fenólicas, a) reação de adição eletrofílica e b) reação de substituição eletrofílica, adaptado de [13].	6
Figura 4: Reação de formação de resina epóxi derivada do bisfenol A, adaptado de [18].	6
Figura 5: Esquema representativo das fases de fabrico de uma tinta.	10
Figura 6: Principais formas de corrosão, adaptado [31].	14
Figura 7: Curvas de fadiga e corrosão-fadiga para uma liga de alumínio, adaptado de [38].	17
Figura 8: Efeito da concentração do oxigénio na taxa de corrosão em aço mergulhado em água destilada, teste de 48 horas a 25 °C, adaptado de [42].	19
Figura 9: Efeito do pH na taxa de corrosão no ferro, adaptado de [42].	20
Figura 10: Resposta da forma de onda sinusoidal no sistema linear mostrando o ângulo de mudança de fase.	28
Figura 11: Representações gráficas da impedância a) Representação de impedância por meio do diagrama de Nyquist b) Representação de impedância por meio do diagrama de Bode, adaptado de [32].	30
Figura 12: Representação da resistência nos e diagrama de Nyquist ($R=1\Omega$) e diagrama de bode ($R=100\Omega$) adaptado [9, 60].	31
Figura 13: Representação da capacidade ideal num diagrama de Nyquist e diagrama de bode, ($C=1\mu F$), adaptado [9, 60].	31
Figura 14: Elementos de impedância em série, adaptado [60].	32
Figura 15: Elementos de impedância em paralelo, adaptado [60].	32
Figura 16: Circuito RC em paralelo e os Diagramas de Bode e Nyquist para esse circuito ($R=1000\Omega$ e $C=1\mu F$), adaptado de [9].	33
Figura 17: Circuito RC em série e os Diagramas de Bode e Nyquist para esse circuito ($R=1000\Omega$ e $C=1\mu F$), adaptado de [9].	33
Figura 18: Circuito R(RC) e os Diagramas de Bode e Nyquist para esse circuito ($R_0=R_1=1000\Omega$ e $C=1\mu F$), adaptado de [9].	34
Figura 19: Diagramas de Nyquist da simulação de dados de impedância de modelos EEC a) circuito com elementos RC em paralelo juntos em série (produtos óxidos) b) circuito com elementos RC em paralelo juntos em paralelo com o R em série (pintura) e	

c) circuito com elementos RC em paralelo juntos em série (mecanismos de corrosão, adaptado de [59]).	35
Figura 20:. Diagrama de Nyquist e seu circuito equivalente, mostrando o efeito da difusão impedância, adaptado de [59].	36
Figura 21:. Exemplo das imagens dos tamanhos e quantidades das bolhas, presente na norma ASTM D 714, adaptado de [65].	38
Figura 22:. Referência visual para percentagem de ferrugem, presente na norma ASTM D610, adaptado de [66].	39
Figura 23:. Exemplo de um dendrograma, adaptado de [70].	40
Figura 24:. Esquema da chapa com a tinta e acabamento.	44
Figura 25:. Esquema do Eléctrodo de trabalho com os tubos de plástico.	44
Figura 26:. Diagrama de Nyquist e Bode das chapas a) alumínio e b) ferro.	47
Figura 27:. Diagrama de Nyquist e Bode dos testes realizados em função do tempo imerso e do tratamento da superfície, em NaCl 5%.	48
Figura 28:. Diagrama de Nyquist e Bode para os eletrólitos NaCl 0,5% e NaCl 3,5%.	49
Figura 29:. Diagramas de Nyquist e Bode para os diferentes tratamentos com lixas antes da aplicação do pirrol pela ordem seguinte polido, lixa 2000, lixa 1000 e lixa 400, em NaCl 5%.	50
Figura 30:. Diagramas de Nyquist e Bode para os diferentes tratamentos com lixas antes da aplicação do pirrol pela ordem seguinte: Polido com polipirrol, Lixa 2000 com polipirrol, Lixa 1000 com polipirrol e Lixa 400 com polipirrol, em NaCl 5%.	51
Figura 31:. Diagramas de Nyquist e Bode para os diferentes tratamentos com o pirrol pela ordem seguinte: Lixa 400, Lixa 1000, Lixa 2000 e polido.	52
Figura 32:. Diagramas de Nyquist e Bode para os diferentes tratamentos com o pirrol pela ordem seguinte: Lixa 400 com polipirrol, Lixa 1000 com polipirrol, Lixa 2000 com polipirrol e polido com polipirrol.	53
Figura 33:. Diagramas de Nyquist e Bode para a chapa B limpo para diversos tempos.	54
Figura 34:. Diagrama de Nyquist para a chapa C limpo para diversos tempos	55
Figura 35:. Imagens de AFM, a) Polido, b) Lixa 2000, c) Lixa 1000 e d) Lixa 400.	56
Figura 36:. Imagens de AFM, a) Polido com polipirrol, b) Lixa 2000 com polipirrol, c) Lixa 1000 com polipirrol, e d) Lixa 400 com polipirrol.	57
Figura 37:. Imagens de AFM, a) Lixa 400; b) Lixa 1000, c) Lixa 2000 e d) Polido.	58
Figura 38:. Imagens de AFM, a) Lixa 400 com Polipirrol; b) Lixa 1000 com Polipirrol, c) Lixa 2000 com Polipirrol e d) Polido com Polipirrol.	58
Figura 39:. Diagramas de Nyquist e bode do pigmento CMP para a) Resina 1 e b) Resina 2, para os tempos 0 horas, 2 semanas e 1 mês de emersão na chapa B.	60

Figura 40: Diagramas de Nyquist e Bode do pigmento CMP para a) Resina 1 e b) Resina 2, para os tempos 0 horas, 2 semanas e 1 mês de emersão na chapa C.	61
Figura 41: Diagramas de Nyquist dos pigmentos a) CMP, b) Crómio (VI) e c) FCSH da chapa B ao longo do tempo na resina 1.....	63
Figura 42: Diagramas de Nyquist dos pigmentos a) CMP, b) Crómio (VI) e c) FCSH da chapa C ao longo do tempo na resina 1.....	64
Figura 43: Diagrama de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 1 aplicado na chapa B.....	65
Figura 44: Diagrama de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 1 aplicado na chapa C.	67
Figura 45: Diagrama de Nyquist dos pigmentos a) CAPP, b) FC e c) ZMP na chapa B ao longo do tempo, na resina 2.....	69
Figura 46: Diagrama de Nyquist dos pigmentos a) CAPP, b) FC e c) ZMP na chapa C ao longo do tempo, na resina 2.....	70
Figura 47: Diagramas de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 2 aplicado na chapa B.....	71
Figura 48: Diagramas de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 2 aplicado na chapa C.	73
Figura 49: Diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de crómio, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa B.	75
Figura 50: Diagramas de Nyquist ao longo do tempo de a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa B.	76
Figura 51: Diagramas de Nyquist e Bode para as percentagens com os valores de impedância menores de cada pigmento, fosfato de crómio 3,04% e fosfato de zinco 6%, ao fim de um mês aplicado na chapa B.	76
Figura 52: Diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de crómio, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa C.	78
Figura 53: Diagramas de Nyquist ao longo do tempo de a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa C.	79
Figura 54: Diagramas de Nyquist e de Bode para as percentagens com os valores de impedância menores de cada pigmento, fosfato de crómio 3,04% e fosfato de zinco 6%, ao fim de um mês aplicado na chapa C.	79

Figura 55: Imagens das chapas que contêm o pigmento CP em resina 2 a) Chapa C e b) chapa B ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.....	81
Figura 56: Resultados obtidos após o teste da aderência das chapas que tinha aplicado a tinta com CP em resina 2, a) chapa B e b) chapa C.....	83
Figura 57: Comparação das técnicas Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS) e Câmara de Nevoeiro Salino (CNS) por “clusters”, utilizando o parâmetro de transferência de carga para enumerar do melhor ao pior em EIS, a) chapa B resina 1, b) chapa B resina 2, c) chapa C resina 2 e d) chapa D resina 2.....	86
Figura 58: Comparação das técnicas Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS) e Câmara de Nevoeiro Salino (CNS) por “clusters”, utilizando o parâmetro capacidade para enumerar do melhor ao pior em EIS, a) chapa B resina 1, b) chapa B resina 2, c) chapa C resina 2 e d) chapa D resina 2.....	87
Figura 59: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 1 chapa B ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 3 dias, d) 1 semana, e) 2 semanas e f) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.....	97
Figura 60: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 1 na chapa C ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 3 dias, d) 1 semana, e) 2 semanas e f) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.....	98
Figura 61: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 2 na chapa B ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.....	99
Figura 62: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 2 na chapa C ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.....	100
Figura 63: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 2 na chapa D ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.....	101
Figura 64: Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês para os pigmentos: fosfato de crómio, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10% e fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa B, ao longo do tempo.	102
Figura 65: Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês para os pigmentos: fosfato de crómio, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10% e fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa C, ao longo do tempo.	103
Figura 66: Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês para os pigmentos: fosfato de crómio, para as	

quantidades de 3,04%, 6% e 10% e fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa D, ao longo do tempo.	104
Figura 67:.. Resultado das chapas B ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.	106
Figura 68:.. Resultado das chapas D ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.	107
Figura 69:.. Resultado das chapas C ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.	107
Figura 70:.. Resultado das chapas B ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.	108
Figura 71:.. Resultado das chapas D ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.	109
Figura 72:.. Resultado das chapas C ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.	109
Figura 73:.. Diagramas de Nyquist e Bode para o substrato de chapa D limpo para diversos tempos.....	110
Figura 74:.. Diagrama de Nyquist dos pigmentos a) CAPP, b) FC e c) ZMP na chapa D ao longo do tempo, na resina 2.....	111
Figura 75: Diagrama de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 2 aplicado na chapa D.	112
Figura 76:.. Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de crômio, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa D.	113
Figura 77:.. Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo de a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa D.	114
Figura 78:.. Diagramas de Nyquist e Bode para as percentagens com os valores de impedância menores de cada pigmento, fosfato de crômio 3,04% e fosfato de zinco 6%, ao fim de um mês aplicado na chapa D.	115

Índice de Tabelas

Tabela 1: Funções dos aditivos utilizados nas tintas, adaptado de [4].	8
Tabela 2: Componentes de um sistema elétrico, adaptado de [32].	30
Tabela 3: Composição e espessura das chapas utilizadas.	41
Tabela 4: Listagem dos pigmentos estudados, seus nomes IUPAC e seus fabricantes.	41
Tabela 5: Características das formulações em estudo.	42
Tabela 6: Média e desvio padrão dos resultados das chapas de alumínio e ferro limpas.	48
Tabela 7: Resultados dos testes realizados em função do tempo imerso e do tratamento da superfície	49
Tabela 8: Resultados dos testes realizados para os eletrólitos NaCl 0,5% e NaCl 3,5%.	50
Tabela 9: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados após os vários tratamentos à superfície sem Pirrol.	51
Tabela 10: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados após os vários tratamentos à superfície com polipirrol.	51
Tabela 11: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados após os vários tratamentos à superfície sem Pirrol.	53
Tabela 12: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados após os vários tratamentos à superfície com Pirrol.	53
Tabela 13: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados ao longo do tempo na chapa B.	54
Tabela 14: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados ao longo do tempo da chapa C.	55
Tabela 15: Valores médios e a RMS da rugosidade da superfície após os tratamentos à superfície com e sem pirrol.	57
Tabela 16: Valores médios e a RMS da rugosidade da superfície após os tratamentos à superfície inverso com e sem pirrol.	59
Tabela 17: Valores de OCP para o pigmento CMP para a Resina 1 e 2 na chapa B e C.	61
Tabela 18: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para o pigmento CMP para as 2 resinas nas chapas B e C em função do tempo imerso em NaCl 5%.	62
Tabela 19: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para a resina 1 na chapa B em função do tempo imerso em NaCl 5%.	66

Tabela 20: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para a resina 1 na chapa C em função do tempo imerso em NaCl 5%.....	68
Tabela 21: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para a resina 2 na chapa B em função do tempo imerso em NaCl 5%.....	72
Tabela 22: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para a resina 2 na chapa C em função do tempo imerso em NaCl 5%.....	74
Tabela 23: Média e desvio padrão dos resultados dos testes da variação da concentração do pimento, na chapa B em função do tempo imerso.....	77
Tabela 24: Média e desvio padrão dos resultados dos testes da variação da concentração do pimento, na chapa C em função do tempo imerso em NaCl 5%.....	80
Tabela 25: Resultados nevoeiro salino com os vários pigmentos em estudo ao fim de 150 horas e 270 horas.....	82
Tabela 26: Resultados da degradação das chapas B.....	83
Tabela 27: Resultados da degradação das chapas C.....	83
Tabela 28: Resultados dos ensaios nevoeiro salino da variação de concentração do pigmento ao fim de 180 horas e 270 horas.....	84
Tabela 29: Resultados da degradação das chapas B com a variação das concentrações dos pigmentos.....	85
Tabela 30: Resultados da degradação das chapas C com a variação das concentrações dos pigmentos.....	85
Tabela 31: Resultados dos testes realizados ao longo do tempo da chapa D.....	110
Tabela 32: Resultados dos testes realizados para a resina 2 na chapa D em função do tempo imerso.....	113
Tabela 33: Resultados dos testes da variação da concentração do pimento, na chapa D em função do tempo imerso.....	115
Tabela 34 Resultados da danificação das chapas D com os diferentes pigmentos...	116
Tabela 35: Resultados da danificação das chapas D.....	116
Tabela 36: Resultados da danificação das chapas D com a variação das concentrações dos pigmentos.....	116

Lista de Acrónimos/Abreviaturas

AC – Corrente alternada (alternating current)

AFM – Microscopia de Força Atômica (atomic force miscroscop)

C – Capacidade

CAPP – Silicato de polifosfato de cálcio e alumínio hidratado

C_{dc} – Capacidade de dupla camada

CMP - Ortofosfato de cálcio e magnésio

CNS – Câmara de Neveiro Salino

COV – Compostos Orgânicos Voláties

CP – Fosfato de cálcio micronizado

CPE – Elemento de fase constante

DC – Corrente contínua (direct current)

EEC – Circuitos elétricos equivalentes (Equivalent electrical circuits)

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FC – Fosfato de Crómio (III)

FZ – Fosfato de Zinco

HCA - Análise Hierárquica de Agrupamentos (Hierarchical Cluster Analysis)

IMPACT – Medidas Internacionais de Prevenção, Aplicação e Economia da Tecnologia da Corrosão

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

NACE – Associação Internacional de Engenheiros de Corrosão

P – Polarização

PIB – Produto Bruto Global

PPy – Polipirrol

R – Resistência óhmica

R_{CT} – Resistência à transferência de carga

RMS – Raiz quadrada média (Root Mean Square)

R_p – Resistência à polarização

R_s – Resistência de Solução

R_{Tinta} – Resistência da tinta

R_u – Resistência não compensada

W – Elemento de Warburg

Y – Admitância

Z – Impedância

ZCP-Plus – ortofosfato silicato de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio hidratado

ZMP – ortofosfato de zinco molibdênio básico hidratado

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A indústria de tintas é uma das mais ambientalmente regulamentadas do mundo [1], de modo que os produtores foram adotando e desenvolvendo tecnologias para garantir a sustentabilidade do sector [1]. As tintas fornecem duas funções primárias de considerável importância económica - decoração e proteção. Na figura 1 é representada a distribuição das diferentes aplicações das tintas comercializadas mundialmente. Cerca de 55% das tintas produzidas em todo o mundo são usadas para decorar e proteger novas construções, bem como para manter estruturas existentes, incluindo casas e apartamentos residenciais, edifícios públicos e fábricas. 35% das tintas são usadas para decorar e/ou proteger produtos industriais. Sem os revestimentos, a vida útil do produto poderia ser reduzida drasticamente e muitos produtos nem seriam comercializáveis. A maioria das tintas restantes, chamadas de “fins especiais”, são usadas para aplicações diversas, como tintas de tráfego, pintura original de veículos, repintura de veículos, revestimentos de alto desempenho para instalações e equipamentos industriais e proteção de estruturas marítimas e embarcações [1].

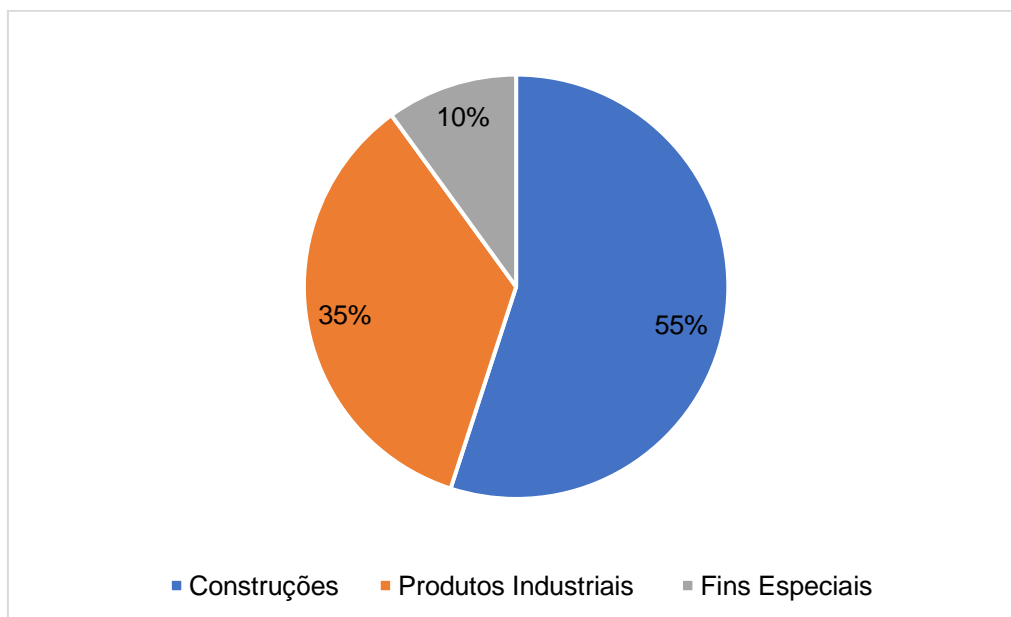


Figura 1: As percentagens das tintas produzidas para proteger e decorar construções, produtos industriais e fins especiais, adaptado de [1].

A indústria de revestimentos nos Estados Unidos, Europa Ocidental e Japão está consolidada e geralmente reflete a saúde da economia, especialmente nas áreas da habitação, construção civil e transportes. De acordo com uma previsão geral de 2018 a 2023 as taxas médias anuais aumentarão 2% nos Estados Unidos e 1,5–2,0% na

Europa Ocidental, com pouco ou nenhum crescimento esperado no Japão [1]. Espera-se ainda que o mercado global de tintas e revestimentos atinja os 227 834 milhões de euros até 2030 [2]. Esta é, por isso, uma indústria competitiva, onde a constante evolução é importante para a manutenção da competitividade entre produtores de tintas [1].

O estágio teve como objetivo a analisar o comportamento anticorrosivo de tintas produzidas pela empresa por espectroscopia de impedância eletroquímica e envelhecimento acelerado em câmara de nevoeiro salino apoiada com a caracterização das amostras por AFM (Microscopia de força atômica).

1.2 Apresentação da Empresa

A TSL-Portugal Tintas, Lda pertence ao Grupo AUTOFLEX, empresa do mesmo nome fundada em 19 de outubro de 1984 a qual foi conquistando uma importante posição na distribuição de tintas nos mercados de Repintura Automóvel, Construção Civil, Madeira e Indústria Metalomecânica e produtos comerciais.

Atualmente integra 4 empresas (TSL, Autoflex, Lubritin e Alberto, Lda) e uma subsidiária (Caar Q - refinish), com um total de mais de 80 colaboradores, destacando-se pela variada gama de produtos de qualidade, assistência técnica personalizada, afinação de cores, com distribuição e rede de lojas próprias, bem como outros pontos de venda a nível nacional e internacional como Espanha, Polónia, Angola, Moçambique e Egipto.

A TSL está no mercado há 37 anos, e em 1999 foi registada e iniciou-se a comercialização da marca KENSAY, que inicialmente era apenas dirigida ao mercado da repintura automóvel, mas que gradualmente foi alargada para os produtos da indústria da madeira, um produto de dois componentes, à base de resinas especiais, particularmente estudado para a indústria do mobiliário, madeiras e seus derivados, e da metalomecânica, um produto alquídico, monocomponente, de proteção e acabamento, para pintura de chassis, de rápida secagem e elevada resistência mecânica. Em 2012 foi criada a marca BERAC dedicada a produtos para construção civil, tais como, tintas plásticas, tintas texturadas, revestimentos flexíveis, massas decorativas entre outros. A TSL tem vindo a crescer e a sua reputação também por causas das suas pesquisas serem sempre próximas das reais solicitações do mercado, isto através da ajuda de um sistema de afinação de cores da marca KENSAY Mix System que disponibiliza mais de 29 000 cores, RAL, NCS, PANTONE entre muito mais e além disso também tem cores para veículos industriais e de transporte. A TSL com a

sua inovação e criatividade permite propor uma larga escolha de produtos para as maiores exigências quer dos profissionais quer do público geral [3, 4].

1.3 Contributos do Trabalho

Neste trabalho foram estudados diferentes pigmentos existentes no mercado internacional e nacional, usados no desenvolvimento de tintas anticorrosivas com reconhecido bom desempenho. Este estudo tem como objetivo a identificação dentro dos pigmentos anticorrosivos estudados aqueles que apresentam melhores resultados em ambas as técnicas e comparar os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e os ensaios da câmara de nevoeiro salino de modo a observar uma correlação.

Neste projeto também foram caracterizados vários primários produzidos com os diferentes pigmentos e comparados com a tinta que contém Crómio (VI) visto que este era um dos mais usados, mas que o mesmo foi proibido em 2019 pela legislação europeia por causa da sua toxicidade.

1.4 Organização da tese

O primeiro capítulo da tese destina-se a introduzir o problema e o tema do projeto dando uma perceção geral da necessidade de desenvolvimento de novos produtos e contém também a apresentação da empresa.

Seguidamente, no segundo capítulo, é feita a Contextualização e é descrito o Estado de Arte onde são introduzimos os aspetos teóricos que suportam o trabalho, como os assuntos relativos ao fabrico das tintas e do seu uso para a proteção anticorrosiva.

No terceiro capítulo apresenta-se alguns aspetos, que se consideram importantes, da teoria que suporta as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

No quarto capítulo descreve sucintamente os materiais usados e a descrição dos métodos utilizados no decorrer do projeto.

No quinto capítulo encontra-se a apresentação de todos os resultados e a interpretação destes. Neste capítulo é realizada a comparação dos pigmentos testados das resinas e é feito um estudo da variação de concentração do pigmento.

Por fim, no sexto capítulo estão apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

2. Contexto e Estado de Arte

2.1 Tintas

Segundo a norma ISO 4618, uma tinta é um revestimento, pigmentado que, aplicado sobre um substrato, forma uma película seca opaca com propriedades protetoras, decorativas ou propriedades técnicas específicas [5]. Numa versão mais completa tecnicamente, presente na norma Portuguesa, NP 41, a tinta é definida como uma composição líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, dispersão em produtos voláteis ou fusão, é convertível ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca [6].

As tintas contribuem para o embelezamento, proteção e durabilidade dos materiais. O revestimento por pintura tem duas funções de grande importância económica, a decorativa e a de proteção [1].

A indústria de tintas pode ser dividida em duas grandes categorias de mercado: revestimentos decorativos e revestimentos industriais. Os revestimentos decorativos para paredes, tetos, metais e madeira são os produtos de consumo clássico e os revestimentos industriais incluem as tintas para automóveis e aeroespaciais, revestimentos em pó, tintas marítimas entre outros. Sendo o mercados-alvo principais para o setor de tintas de impressão, as indústrias de publicação e embalagem [7].

2.1.1 Constituição das tintas

As tintas líquidas são um sistema constituído por uma fase sólida contendo pigmentos e cargas que estão dispersos ou em suspensão numa fase líquida constituída por ligantes, aditivos, solventes e diluentes. A tinta pode também ser dividida em extrato seco ou parte não volátil e em veículo ou parte volátil, sendo o extrato seco composto por pigmentos, cargas, resinas e aditivos e o veículo volátil composto por solventes, aditivos e diluentes (Figura 2) [6, 8].

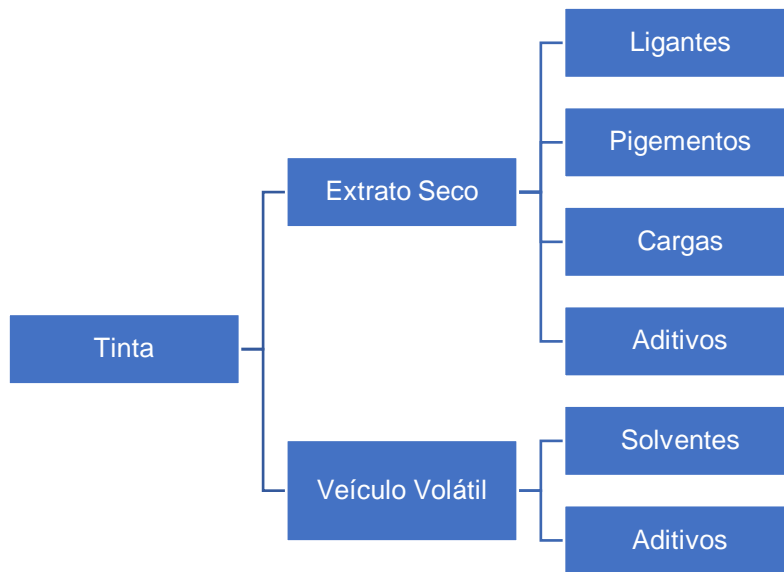


Figura 2.: Componentes Principais da Tinta, adaptado [6].

a) Ligantes

O ligante é o principal componente de uma tinta e assegura, após secagem, a aderência da tinta ao suporte, constitui a matriz que liga fisicamente todos os componentes entre si, formando uma película seca contínua e é responsável pelas características mais importantes de uma tinta: resistência química, resistência à abrasão e à intempérie, elasticidade, impermeabilidade à água e aos gases. Os ligantes conhecidos também por resinas, aglutinantes, veículo fixo, formadores de película ou formadores de filme, podem ser classificados como óleos secativos, resinas naturais, artificiais e sintéticas [9].

Ligantes fenólicas

As resinas fenólicas são compostos poliméricos sintetizados a partir da policondensação entre um composto fenólico e um aldeído sob condições ácidas ou básicas [10], representada na figura 3. Estas resinas apresentam propriedades mecânicas excelentes, alta resistência à chama, baixo custo, boas propriedades elétricas e também são utilizadas como aglutinantes em painéis de madeira [10, 11] e em outros campos com por exemplo na indústria automóvel, isolante elétrico entre outros [10]. No entanto tem limitação de cor, baixa resistividade a álcalis. [12]

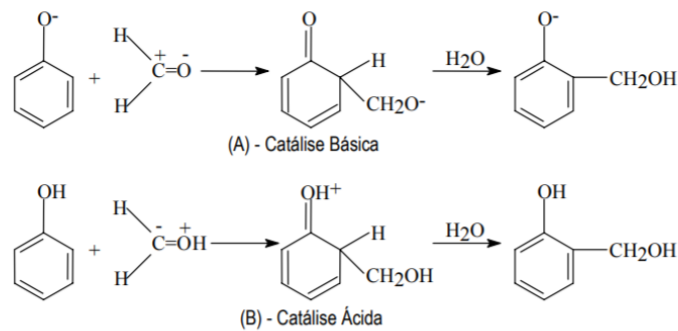


Figura 3: Possíveis mecanismos de reação para a formação de resinas fenólicas, a) reação de adição eletrofílica e b) reação de substituição eletrofílica, adaptado de [13].

Ligantes Epóxi

A resina epóxi é um polímero que contém dois ou mais grupos epóxi, esses grupos podem ser terminais, internos ou em estruturas cíclicas [14]. As resinas epóxi são um tipo especial de poliéster primeiramente sintetizado como oligômeros [15], na figura 4 está representada a sua síntese. Esta resina apresenta uma boa adesão a diversos substratos, tenacidade relativamente alta, boa resistência a intempéries, alta resistência elétrica, baixa contração volumétrica, além disso, para além disso apresenta adaptação aos mais diferentes tipos de processos industriais e aplicações [16, 17]. No entanto, esta resina apresenta tem as suas limitações tais como os seus longos ciclos de cura e as suas melhores propriedades são obtidas apenas com cura a elevadas temperaturas [12].

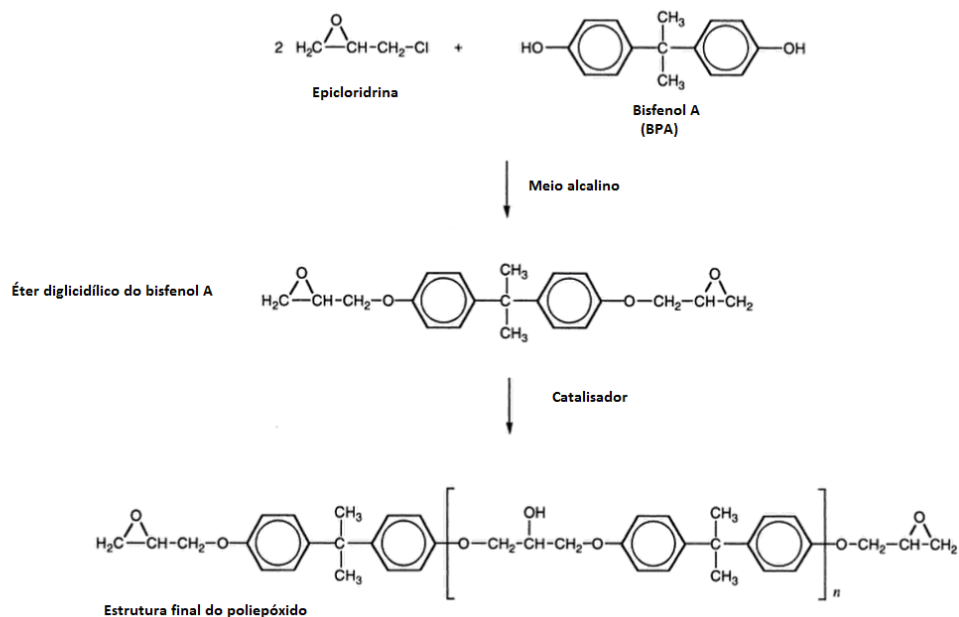


Figura 4: Reação de formação de resina epóxi derivada do bisfenol A, adaptado de [18].

b) Pigmentos

Pigmentos, segundo a norma NP EN ISO 4618 são materiais corantes opacos, geralmente em forma de partículas finas e praticamente insolúveis no veículo, sendo utilizados devido às suas propriedades óticas, decorativas e protetoras. É o constituinte responsável por conferir opacidade e cor, influenciando características como brilho, a durabilidade, a resistência à luz, intempérie e temperatura. As principais características de um pigmento são a opacidade, força corante, resistência à intempérie e as propriedades anticorrosivas [5]. Devem ainda possuir estabilidade à luz e calor para aplicações no exterior, e revestimentos termoendurecíveis e agentes de corrosão para aplicações em metais [6]. As características dos pigmentos devem-se à combinação de dois efeitos: absorção e difração da luz visível com a qual interagem. Como a regra geral a cor é determinada fundamentalmente pela absorção da luz, enquanto a opacidade resulta fundamentalmente da sua difração [6].

Os pigmentos podem ser classificados como inorgânicos (por exemplo óxidos metálicos ou sais metálicos como os óxidos de ferro, dióxido de titânio, sulfureto de cádmio e o seleneto de cádmio que são dos mais utilizados na indústria das tintas) ou orgânicos (como os pigmentos de antraquinona e quinacridona) [6].

c) Cargas

As cargas são definidas como substâncias inorgânicas de origem mineral. Podem ser um material granular, insolúvel no veículo e utilizado para modificar ou influenciar determinadas propriedades físicas [5].

As cargas são utilizadas em tintas para aumentar o teor de sólidos, diminuindo assim os custos de formulação, conferir textura, ajustar a permeabilidade, entre outras características, sem, no entanto, conferir força corante ou opacidade à mesma. As cargas podem ser de origem natural ou sintéticas. Em termos de proteção anticorrosiva existem algumas cargas que ajudam as tintas na obtenção destas características sendo o exemplo do talco e do caulino [6].

d) Aditivos

Aditivos são qualquer substância adicionada em pequenas quantidades a um produto de pintura, para melhorar ou modificar uma ou mais propriedades. Estes compostos líquidos ou sólidos incorporados nas tintas em quantidades inferiores a 5% e têm como objetivo melhorar o processamento, as condições de aplicação e as propriedades da película seca [5]. São designados pela função que desempenham na

tinta, tendo influência em características como a aplicabilidade, secagem, comportamento reológico, entre outras. Podem desempenhar funções biocidas, melhorar ou facilitar o fabrico da tinta e otimizar propriedades da película seca. Consultar a Tabela 1, para mais informações sobre as funções dos aditivos [6].

Tabela 1.: Funções dos aditivos utilizados nas tintas, adaptado de [4].

Aditivo	Função
<i>Bactericidas</i>	Evitar o desenvolvimento de bactérias que levem à putrefação da tinta
<i>Fungicidas e Algicidas</i>	Impede a formação de fungos e algas na película seca e na lata (aquosa)
<i>Secantes</i>	Permite acelerar a secagem do filme por oxidação catalítica
<i>Antipele</i>	Prevenir a formação de pele na superfície da tinta durante o armazenamento
<i>Molhantes</i>	Diminuir a tensão superficial entre a fase sólida e a fase líquida da tinta
<i>Dispersantes</i>	Facilitar a dispersão dos pigmentos e cargas
<i>Aditivos reológicos</i>	Controlar o comportamento reológico da tinta
<i>Antiespuma</i>	Diminuir ou evitar a formação de espuma durante o fabrico e/ou processo de aplicação

e) Solventes

Os solventes são compostos voláteis sob determinadas condições de secagem, e no qual o ligante é solúvel, este evapora-se após a aplicação da tinta para permitir a formação da película seca. Podem ser constituídos por água, hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos, ou por solventes oxigenados como álcoois, acetonas, éteres e esterres. Os solventes diminuem a viscosidade da tinta para que esta possa ser aplicada uniformemente no substrato [5, 6].

Uma das classificações mais importantes é a quanto ao tipo de solvente utilizado na formulação da tinta. Quando o solvente é orgânico, a tinta considera-se de base solvente, estes solventes são inflamáveis, perigosos para a saúde e para o ambiente. Se a tinta for constituída por água, a tinta tem a designação de tinta de base aquosa [6].

2.1.2 Classificação das tintas

As tintas podem ser classificadas de várias maneiras, dependendo do critério que está a considerar. Pode dividir-se de acordo com a sua aplicação, de acordo com a sua natureza química ou se acordo com o solvente utilizado.

De modo geral, de acordo com a sua aplicação pode dividir-se as tintas em tintas para construção civil, tintas para automóveis, tintas para sinalização de tráfego, tintas para aplicação naval, tintas para aviação e tintas para artes gráficas [19]. Já as tintas classificadas de acordo com a natureza química do ligante, dividem-se em tintas acrílicas, vinílicas, alquídicas, fenólicas, epóxi, entre outras [20].

Comparando as tintas aquosas com as tintas base solvente, as tintas de base solvente libertam compostos orgânicos voláteis, ou COV's, para a atmosfera durante o processo de cura, e estes apresentam um efeito negativo, poluição, para o meio ambiente, o que levou a haver um maior interesse na substituição dos solventes orgânicos por água no desenvolvimento de revestimentos de base aquosa, para além disso, existe escassez de matérias-primas e a crescente preocupação com o ambiente e a legislação ambiental favorecem as tintas aquosas [21]. As tintas aquosas apresentam valores de COV's muito inferiores aos valores obtidos para as tintas de base solvente, não sendo tão prejudiciais para o meio ambiente e saúde humana [21].

No entanto, as tintas aquosas apresentam alguns problemas ambientais quando as tintas são baseadas em dispersões aquosas, pois é necessário adicionar solventes específicos para facilitar a coalescência das partículas de polímero, e existe a possibilidade destes solventes serem mais poluentes do que alguns solventes usados nas tintas tradicionais [22, 23]. Outro ponto a desfavorecer as tintas aquosas é no caso de se usar resinas solúveis em água, é necessária a adição de amins para neutralizar os grupos ácidos da resina, e estas, após serem libertadas para o ambiente, trazem problemas ambientais. Simultaneamente, estas tintas são um potencial foco de poluição dos solos e da água se não existirem medidas de controlo dos resíduos produzidos no fabrico e na aplicação [9]. Além disso, as tintas de base aquosa necessitam de cuidados especiais no seu armazenamento, têm um elevado custo, e a secagem ao ar é geralmente mais lenta, dependendo fortemente da humidade do ar [21].

Existem também tintas em pó, estas sem solventes, que são utilizadas há muitos anos em vários sectores da indústria metalo-mecânica, designadamente mobiliário metálico e ramo automóvel. Estas são uma alternativa mais ecológica no que se refere à emissão de COV's, têm um preço reduzido devido ao processo de aplicação que permite a recolha de partículas de tinta em excesso e a sua posterior reutilização. As tintas em pó só são aplicadas em cabinas industriais e o seu excesso pode ser reaproveitado, diminuindo o risco de poluição das águas e dos solos. Estas tintas são aplicadas na forma de pó pulverizado que envolve os objetos e de seguida são encaminhados para uma estufa a altas temperaturas (160-200 °C) formando uma

película dura e aderente devido à fusão e coalescência das partículas de resina. Os custos energéticos podem ser economicamente e ambientalmente desfavoráveis devido às temperaturas usadas. A aplicação destes tipos de tintas a alguns materiais como metais, vidro e cerâmica é limitada [9, 24, 25].

2.1.3 Formulação de uma tinta

Na formulação de uma tinta é essencial a obtenção de uma proporção adequada e correta dos seus componentes para que apresente as propriedades e características pretendidas [20].

A preparação das tintas tem várias fases, representadas na figura 5. A primeira fase é a pesagem das matérias-primas, seguida da pré mistura, a adição destas deve ser feita sob agitação principalmente quando se adicionam os pigmentos ou cargas.



Figura 5: Esquema representativo das fases de fabrico de uma tinta.

De seguida é a fase da dispersão/moagem, a dispersão e moagem são processos físicos que permitem a desaglomeração dos pigmentos e cargas até obtenção do grau de dispersão definido. Uma deficiente dispersão dos pigmentos e cargas pode alterar as características da tinta, como o brilho, a força corante, a opacidade, a estabilidade, entre outras. A resina em conjunto com os aditivos específicos, estabiliza a dispersão de pigmentos e cargas, e evita a reaglomeração das partículas.

A terceira fase é o acabamento, esta é a última etapa de fabrico, na qual são geralmente adicionados aditivos, solventes e ligante.

Por fim, a fase de controlo de qualidade na qual se avaliam os diferentes parâmetros que caracterizam uma tinta [6].

2.1.4 Avaliação das características da tinta

Antes de se obter o produto final, este sendo o produto que é comercializado, é feita a avaliação das suas características. É necessária na fase final da produção de uma tinta, onde se procede à realização de vários ensaios, quer à tinta líquida quer à película seca formada pela tinta. Na tinta líquida podem ser avaliadas as características de teor de sólidos em peso, densidade, viscosidade, rendimento teórico, poder de cobertura e tempo de vida útil das misturas entre outras. Na película seca podem ser avaliadas as características como brilho, dureza, resistência mecânicas, aderência, resistência

química, resistência à abrasão, cor e resistência ao envelhecimento acelerado entre outras [14].

2.1.5 Degradação de uma tinta

Todos os revestimentos/tintas sofrem degradação ao longo do tempo, qualquer que seja o tipo de exposição a que está sujeito. A degradação precoce ou não prevista de uma tinta deve-se a falha de um ou de vários mecanismos de proteção e pode ocorrer por um ou vários processos em simultâneo como penetração de água ou vapor de água, oxigénio e iões provenientes do substrato através da tinta, ataque da radiação ultravioleta com destruição de cadeias do polímero, perda de brilho e cor, perda de aderência com empolamentos e delaminação da película, ataque de agentes químicos, agressões mecânicas como riscos e abrasão, dilatações e contrações tanto da tinta como do substrato devidas às condições térmicas do meio [9, 26].

O empolamento ou formação de bolhas, deve-se ao aparecimento de zonas onde a tinta perdeu a aderência ao substrato e onde se pode acumular água. Este é um dos primeiros indicadores da perda das propriedades de uma tinta [5]. O empolamento pode ocorrer por quatro mecanismos diferentes, empolamento provocado pela absorção de água, empolamento devido a inclusão ou formação de gases, empolamento osmótico e empolamento devido à separação de fases durante a formação do filme. No caso de superfícies metálicas, em qualquer dos mecanismos de empolamento a formação de bolhas providenciam locais junto à superfície onde a água se acumula, que pode dissolver espécies iónicas presentes na zona interfacial ou na matriz da película e o oxigénio penetra através da tinta, reunindo assim as condições necessárias para que ocorra corrosão eletroquímica.

A delaminação consiste no destacamento de pequenos fragmentos da película devido à perda de aderência. Esta pode ser anódica ou catódica, sendo a delaminação anódica quando há uma separação da tinta e do substrato nas zonas anódicas e ocorre mais frequentemente no alumínio ou quando se impõe ao substrato um potencial anódico. A delaminação catódica ocorre quando há separação da tinta e do substrato nas zonas catódicas e acontece nos casos em que se combina a proteção catódica e o uso de tintas, mas também pode acontecer na ausência de qualquer potencial aplicado [5, 27].

O tipo de substrato onde é aplicada a tinta, o tipo de metal e o tipo de produtos de corrosão formados são fatores a ter em conta, pois estes interferem com a resistência à corrosão. A proteção será tanto melhor quanto maior for a resistência à corrosão do substrato metálico, sem proteção e exposto ao mesmo meio. Os substratos que

originarem óxidos insolúveis e muitos aderentes irão de maneira geral, proporcionar um bom desempenho da tinta [9].

O conhecimento dos mecanismos de degradação das tintas é importante para a proteção anticorrosiva uma vez que ao saber como estes mecanismos funcionam é possível encontrar soluções que os previna. Para além disso, existem outros fatores que também são determinantes para as características de proteção e desempenho de qualquer tinta, tais como, as propriedades mecânicas, a dureza e a flexibilidade. Segundo a “Norma Portuguesa NP EN ISO 4618:2012 - Termos e definições” a flexibilidade é a capacidade de uma película seca acompanhar, sem deterioração, as deformações do substrato no qual é aplicada e a dureza é a capacidade de uma película seca resistir à indentação ou penetração por um objeto sólido [5].

2.2. Corrosão

A corrosão segundo a IUPAC é a reação interfacial irreversível de um material (metálico, cerâmico, polimérico) com o meio envolvente, que resulta no consumo do material ou na dissolução para o interior do material de um componente do meio. Normalmente, embora não necessariamente, os efeitos da corrosão comprometem a utilização do material. Processos exclusivamente físicos ou mecânicos, como a fusão, a evaporação, a abrasão ou a fratura mecânica, não estão abrangidos pela definição de corrosão [28].

Outras entidades como a Federação Europeia de Corrosão, definem corrosão como a interação físico-química entre um metal e o meio envolvente, da qual resultam mudanças nas propriedades do metal, levando frequentemente à sua inutilização ou do sistema técnico do qual faz parte ou ainda à alteração do meio, isto é, entendem que a corrosão tem de envolver um metal e o meio envolvente e assim é apenas aplicável a metais [29, 30]. Em geral, estas definições admitem que a designação de corrosão não se aplica apenas ao consumo ou perda do material, mas também à deterioração das suas propriedades [30].

2.2.1 Custos da Corrosão

A corrosão nos materiais é uma das principais causas de perdas económicas, pois esta não é possível de ser eliminada, no entanto pode ser controlada ou inibida termodinamicamente e/ou cineticamente temporariamente [31].

Os custos causados pela corrosão estão divididos em dois grupos, os custos diretos e os indiretos. Os custos diretos estão relacionados com os gastos da substituição do material danificado, com a aplicação e manutenção das medidas anticorrosivas e com

o estudo e otimização das medidas anticorrosivas. Os custos indiretos são os custos associados a quebras de produção causadas pelo encerramento para a manutenção ou substituição de equipamentos, estes custos também estão associados a perdas de produto por fugas ou contaminações causadas pela corrosão de tanques e tubagens e custos devido a perdas de eficiência. Os custos supracitados oferecem unicamente os custos do ponto de vista económico, porém por vezes os custos da corrosão podem apresentar consequências mais gravosas como os custos associados a danos materiais que conduzam à perda de vidas humanas ou feridos [31, 32].

A Associação Internacional de Engenheiros de Corrosão (NACE International) divulgou, em 2016, o estudo “Medidas Internacionais de Prevenção, Aplicação e Economia da Tecnologia da Corrosão” (IMPACT), no qual estima o custo mundial da corrosão de €2,11 biliões (EUR) que é o equivalente a cerca de 3,4% do Produto Interno Bruto global (PIB). O estudo descobriu que a implementação de práticas recomendadas de prevenção de corrosão pode resultar em uma economia global de 15 a 35% do custo dos danos ou entre a €317 a 749 milhões (EUR) [33].

Na União Europeia, os custos associados à prevenção da corrosão e à manutenção de estruturas e componentes afetados pela corrosão representam cerca de 3,5% do PIB, em 2019 [34].

O IMPACT também inclui um estudo de caso de gestão da corrosão na indústria de automóveis, que ao longo do tempo economizou \$ 9,6 bilhões ou 52% ao ano em 1999 em comparação com 1975. Olhando para o sucesso desta indústria, as decisões de prevenção de corrosão foram tomadas nos níveis mais altos. O resultado tem sido custos de corrosão mais baixos para os fabricantes de automóveis [33].

Concluindo, os custos associados à corrosão dos metais são elevados, daí a necessidade da proteção anticorrosiva. Esta pode ser assegurada por revestimentos que é o caso das tintas e vernizes.

2.2.2 Tipos de Corrosão

Saber o tipo de corrosão é importante para a sua prevenção de uma forma eficaz pois esta é dependente de cada tipo. Tendo em conta a forma do ataque da corrosão é possível destacar oito tipos principais sendo estes a **corrosão uniforme**, a **corrosão galvânica**, a **corrosão intersticial** (por fendas), a **corrosão por picada**, a **corrosão intergranular**, a **dissolução seletiva / corrosão seletiva**, a **corrosão por erosão** e a **combinação de ação de corrosão com solicitação mecânica**, na figura 6 estão ilustrados esses tipos de corrosão [31].

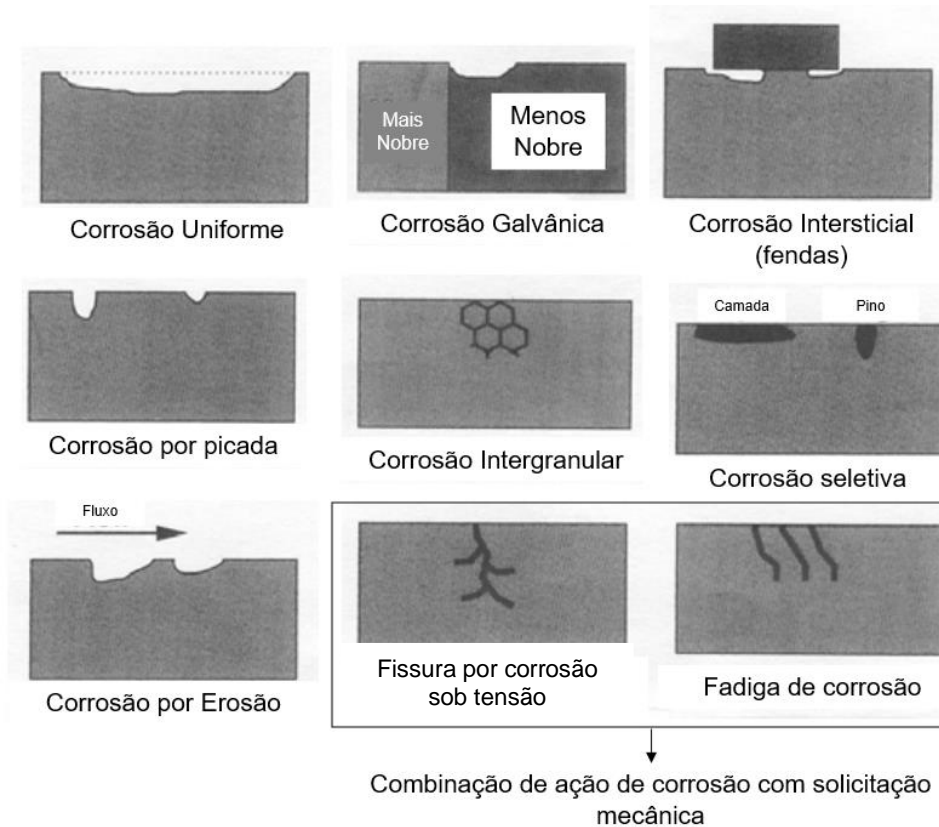


Figura 6.: Principais formas de corrosão, adaptado [31].

1. A **corrosão uniforme** é caracterizada por criar uma corrosão generalizada pois faz com que uma secção da superfície diminua uniformemente [35]. Os metais com reduzida capacidade para formação de uma camada passiva são os mais suscetíveis a este processo. Este tipo de corrosão é responsável por grande parte das perdas de material em estruturas metálicas, contudo não se traduz, geralmente, em situações perigosas e com necessidade de atuação urgente, uma vez que é um fenómeno bem visível e a previsão da taxa de redução da espessura pode ser feita por meio de testes simples. Além disso, os métodos de proteção disponíveis são geralmente tão eficientes que a taxa de corrosão é reduzida a um nível aceitável [31].

2. A **corrosão galvânica** ocorre quando dois metais diferentes estão em contacto na presença de um eletrólito e devido à diferença de potencial entre eles se dá a passagem de corrente elétrica. O metal menos nobre sofre corrosão, tornando-se na região anódica enquanto o metal mais nobre se torna a região catódica, permitindo o consumo de eletrões [36]. O metal anódico irá corroer até o seu completo desaparecimento, e irá proteger o metal catódico impedindo que este sofra corrosão. A taxa de corrosão do ânodo será sempre maior que aquela que ele teria se estivesse imerso sozinho [37]. Um fator importante que afeta este tipo de corrosão é a razão entre a área de superfície catódica e a área de superfície anódica, designado efeito da área.

As razões elevadas correspondem a velocidades superiores de corrosão [38]. Para um determinado fluxo de elétrons entre as duas áreas, a densidade de corrente será muito maior na área menor, e a densidade de corrente é diretamente proporcional à taxa de corrosão.

Para existir a corrosão galvânica, além dos dois metais diferentes estarem em contacto é necessário que o meio ambiente seja um eletrólito, pois se o par de metais estiver imerso em óleo, por exemplo, não apresentará corrosão galvânica já que o óleo não é um eletrólito. E por vezes mesmo existindo um eletrólito pode não provocar corrosão, como no caso do aço inox e alumínio devido à facilidade de passivação tanto do aço como do alumínio [37].

3. A **corrosão intersticial** ou por fendas ocorre sobretudo em juntas, rebites e outros locais onde se formem zonas estagnadas. Este tipo de corrosão ocorre em materiais passivos, como o aço inoxidável. A razão principal é a formação de um par galvânico, menos oxigénio, no interior e torna a área anódica e quando ocorre a hidrólise dos M^{n+} a região acidifica. Este tipo de corrosão é localizado concentrando em fendas nas quais a lacuna é grande o suficiente para que líquidos penetrem, mas muito estreita para que estes possam fluir. Uma forma especial de corrosão ocorre no aço e alumínio sob uma película protetora de metal e é chamada de corrosão filiforme. Desde que a fenda seja suficientemente estreita e profunda, o oxigénio é transportado mais lentamente para dentro da fenda do que é consumido dentro dela, e este quando consumido completamente, OH^- não pode ser mais produzido. Por outro lado, a dissolução do metal dentro da fenda continua, impulsionada pela redução do oxigénio fora da fenda. Assim, a concentração de iões metálicos aumenta e com a falta de OH^- , a neutralidade elétrica é mantida pela migração de iões negativos, tais como Cl^- para a fenda [35].

4. A **corrosão por picada** é um dos tipos de corrosão, ocorre em metais passivos, com rotura local do filme passivo, onde ocorre a corrosão, mais observados no alumínio e no aço e é o mais problemático em ambientes de pH praticamente neutros. Ocorre na presença de iões cloreto, brometo, iodeto ou perclorato [35]. Este tipo caracteriza-se por pontos de reduzida dimensão cujo raio possui dimensões da mesma ordem de grandeza ou menor do que a profundidade. As zonas afetadas podem ter formas variadas, mas possuem um contorno aguçado. Uma vez que o material pode ser corroído em profundidade sem um claro sinal de corrosão o que torna difícil estimar a extensão de corrosão, tornando-se um dos mecanismos mais perigosos [31].

5. A **corrosão intergranular** consiste num ataque localizado com propagação na estrutura do material metálico sem manifestações significativas visíveis a olho nu [35]. A principal causa deste tipo de corrosão é a presença de interfaces granulares demasiado reativas e os limites de grão têm mais impurezas. A corrosão, geralmente, ocorre de forma generalizada devido aos limites granulares se apresentarem apenas ligeiramente mais reativos do que o resto da matriz, no entanto se estes limites se apresentarem significativamente mais reativos ocorre um ataque localizado nos limites entre grãos [39].

6. A **dissolução seletiva** ou corrosão seletiva ocorre em ligas metálicas onde um dos elementos é seletivamente removido [31]. O metal mais reativo (menos nobre) sofre corrosão e é removido da liga metálica originando um material poroso com reduzida ductilidade e resistência [35].

7. A **corrosão por erosão** corresponde ao crescimento da deterioração do material, ao desgaste ou abrasão mecânica na superfície metálica ao mesmo tempo que está a acontecer o ataque de corrosão.

8. A **combinação de ação de corrosão com solicitação mecânica** corresponde ao ataque localizado ou fratura causada pela ação combinada de um fator mecânico e corrosão. As formas mais comuns deste tipo são a corrosão sobre tensão, a corrosão com fadiga e por fragilização de hidrogénio [38]. A corrosão sobre tensão acontece quando ocorre em tensões abaixo da resistência à tração. Um metal suscetível, o ambiente químico adequado, além de uma tensão de tração duradoura são necessárias. Normalmente, há um período de indução, durante o qual a fissura só é visível a nível microscópico, nesse período de latência pode ser bastante longo antes de progredir para o estágio de propagação. Este é um processo anódico, fato que pode ser verificado com o uso da proteção catódica como medida corretiva mais eficaz. A corrosão por fadiga é quando acontece a rutura de um metal submetido a tensões cíclicas, usualmente envolve tensões de flutuação rápida que podem estar bem abaixo da resistência à tração. À medida que a tensão aumenta, o número de ciclos necessários para causar a fratura diminui. Na prática, o limite de resistência é definido como o nível de stress abaixo do qual nenhuma falha ocorre em um milhão de ciclos. A figura 7 mostra curvas de fadiga típica e de tensão em função do número de ciclos, é obtida a partir da representação gráfica onde a abcissa representa o número de ciclos necessários para causar a falha e ordenada representa a tensão cíclica máxima aplicada.

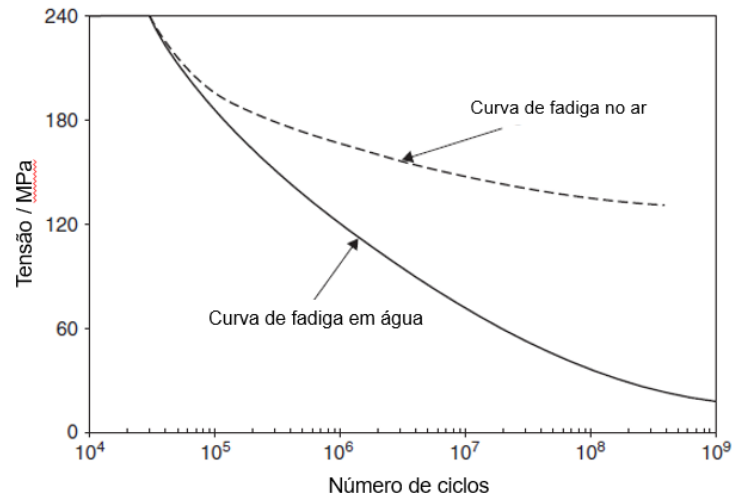


Figura 7.: Curvas de fadiga e corrosão-fadiga para uma liga de alumínio, adaptado de [38].

2.2.3 Corrosão de materiais ferrosos

Antes de se perceber o papel dos revestimentos na proteção anticorrosiva é importante entender os mecanismos de corrosão do ferro e do aço.

A maioria dos problemas de corrosão resulta do contacto de um metal ou liga com o meio aquoso. A água pura é, em geral, não corrosiva, particularmente à temperatura ambiente e pressão atmosférica. São as espécies dissolvidas tais como iões e gases que determinam o aparecimento de corrosão e definem a velocidade dessa corrosão [6].

Nestas condições um metal em contacto com um eletrólito, gera-se uma diferença de potencial através da interface metal/solução. Numa situação ideal estabelece-se um equilíbrio do tipo:



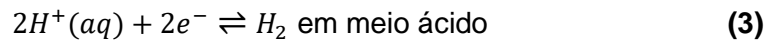
A presença de outras espécies dissolvidas influencia esta reação, deslocando-a para a direita, dando-se uma dissolução constante do metal e a formação de iões metálicos e eletrões que originam uma corrente elétrica [6].

Na corrosão eletroquímica, para esta acontecer, as duas partes distintas do metal, o ânodo e cátodo, têm de estar na presença de um eletrólito. A corrosão acontece quando o potencial global é positivo ($E_{\text{Cat}} - E_{\text{An}} > 0 \leftrightarrow \Delta E > 0$), da reação 1 com as reações 3 e/ou 4. A reação eletroquímica inicia-se espontaneamente com a oxidação do metal e com a dissolução dos iões na parte anódica do elemento de corrosão [40, 41].

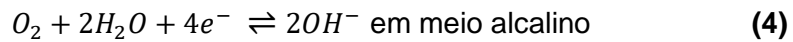
Na corrosão do ferro é possível identificar várias etapas que conduzem à degradação do metal. A primeira etapa consiste em duas reações separadas, uma de oxidação



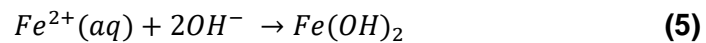
que corresponde à dissolução do metal com catiões Fe^{2+} a passar para a solução, e uma reação de redução que, dependendo do pH do meio, pode ser [40, 9]:



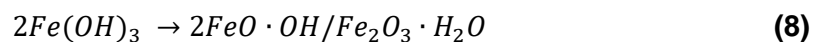
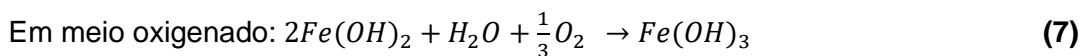
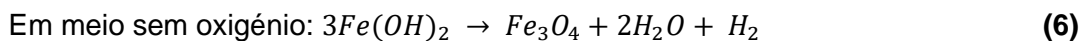
ou



Em meio ácido, na reação catódica é formado hidrogénio, representado na equação (3), que evita a continuação da degradação do ferro devido à polarização catódica, no entanto, nos casos em que o pH do meio é muito baixo tal não acontece. Em meio alcalino e na presença de oxigénio dissolvido na água, dá-se a despolarização do cátodo, acelerando a reação catódica e se esta ocorrer em meio alcalino e neutro, forma-se iões hidróxilos, OH^{-} , como representado na equação (4) [40, 41]. Os iões hidróxilos produzidos difundem-se na solução eletrolítica até ao ânodo e reagem com os iões ferrosos, $Fe^{2+}(aq)$ de acordo com a equação (5).



O hidróxido de ferro (II) reage rapidamente dando origem a óxidos de ferro insolúveis [41]:



O hidróxido de ferro (III) forma uma camada de passivação sobre a superfície metálica, que pode atuar como um meio de prevenção da corrosão resultante [41].

As reações incluídas no processo de corrosão dependem de vários fatores. Um dos fatores é a quantidade de oxigénio dissolvido na água. Para que ocorra corrosão com pH próximos de 7 é necessário que esta contenha oxigénio dissolvido. A velocidade de corrosão no início é rápida com tendência a diminuir com a camada de óxido que se forma, pois esta irá funcionar como barreira à difusão do oxigénio. O aumento de concentração de oxigénio de início acelera a corrosão do ferro, porque o oxigénio

consome os eletrões gerados na reação catódica, mas, entretanto, atinge uma concentração crítica na qual a velocidade decresce, devido ao fenómeno de passivação [40, 42]. Na figura 8, está representado o efeito da concentração do oxigénio, onde é possível observar que até o valor de 10 mL/L de oxigénio dissolvido na água ocorre corrosão acelerada no ferro, e a partir desse ponto observa-se a desaceleração da corrosão.

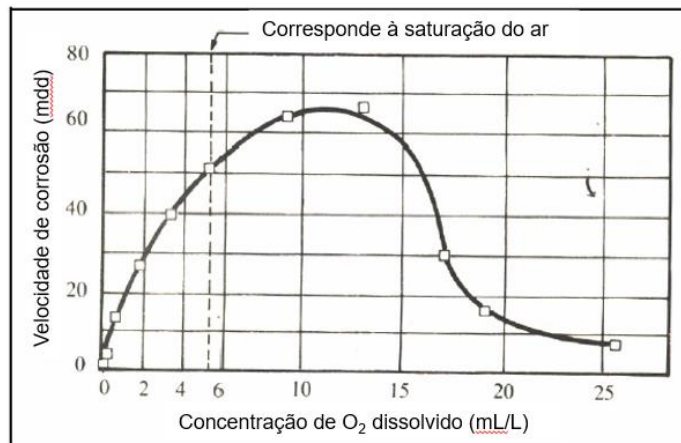


Figura 8.: Efeito da concentração do oxigénio na taxa de corrosão em aço mergulhado em água destilada, teste de 48 horas a 25 °C, adaptado de [42].

A taxa de corrosão é a velocidade com que se processa a corrosão, esta é dada pela massa de material gasto/consumido, em uma certa área durante um certo tempo. A taxa de corrosão tem também uma forte dependência do pH com está exemplificado na figura 9. Existe pouca diferença na taxa de corrosão de aços em água doce, arejada e em temperatura ambiente com os valores de pH entre 4,5 e 9,5, isto pode ser confirmado para águas de torneira e água destilada e pela condutividade. Neste campo de valores de pH, os produtos da corrosão mantêm um pH de 9,5 em pontos próximos da superfície do aço, independentemente do pH da solução. Na região ácida, $\text{pH} < 4$, começa a evolução do hidrogénio e a corrosão aumenta rapidamente, isto é, a película é dissolvida ocorrendo uma redução de pH na superfície, e o ferro fica em contanto direto com o meio aquoso. Para valores de $\text{pH} > 10$, o aumento da alcalinidade do meio eleva o pH na superfície do ferro e a taxa de corrosão diminui, devido ao ferro ficar passivo [42, 43].

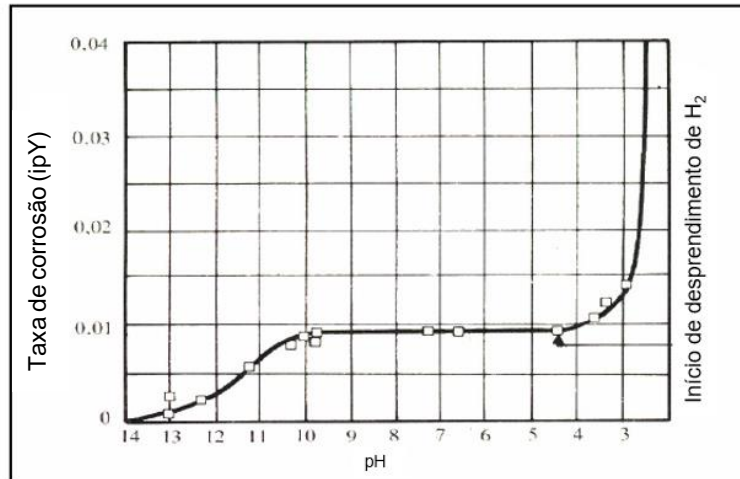


Figura 9.: Efeito do pH na taxa de corrosão no ferro, adaptado de [42].

2.2.4 Mecanismos de proteção anticorrosiva de uma tinta

As tintas usadas na proteção anticorrosiva são sistemas de elevado desempenho, que protegem de forma eficiente a maioria das estruturas metálicas, independentemente do tipo de metal ou do ambiente de exposição. Nos últimos anos tem-se procurado desenvolver novos sistemas de pintura que garantam o mesmo desempenho que os existentes, mas ao contrário destes, sejam menos poluentes e que sigam a legislação mais recente [44, 45].

Os mecanismos envolvidos na proteção de metais através de tintas são ainda matéria de controvérsia devido à complexidade dos processos corrosivos e aos diferentes tipos de tintas existentes e inúmeros esquemas de pintura utilizados. O sistema de pintura para a proteção de superfícies metálicas tem os seguintes passos: a preparação da superfície (desengorduramento, lixagem, limpeza ácida, entre outras) onde se removem óxidos e contaminantes o que contribui e ajuda à aderência da tinta, o pré-tratamento da superfície (lixagem, cromatação, fosfatação, entre outras) promove a aderência da tinta, uma ou mais camadas de primário que podem oferecer proteção ativa contra a corrosão no caso de conter pigmentos anticorrosivos, sub-capas ou aparelhos que é normalmente usada quando é necessário aumentar a espessura da camada de tinta para cobrir rugosidades e defeitos da superfície e por fim uma ou mais camadas de tinta de acabamento que dá a aparência final do produto com cor, brilho, resistência à intempérie e resistência a ataque de produtos químicos [9].

A corrosão pode ser evitada impedindo o fluxo de corrente elétrica, o que pode ser feito inibindo o processo anódico, ou o catódico, ou ambos, ou, ainda colocado uma resistência eletrolítica que impeça o movimento de iões, reduzindo a corrente de corrosão a um valor residual e impedindo o contato de reagentes metal/meio.

A tinta aplicada tem como objetivo atuar como uma barreira entre o substrato metálico e o meio exterior e pode ser vista como uma combinação de uma barreira física, um inibidor químico e uma resistência elétrica. Em termos eletroquímicos uma tinta impõe [9, 46]:

- Uma resistência de polarização devido à sua alta resistência elétrica;
- Uma polarização catódica devido à reduzida presença de oxigênio entre a película e o metal;
- Uma polarização por concentração da reação de oxidação, devida à restrição da migração através da tinta dos cátions metálicos que se formam por dissolução do metal.

2.2.4.1 Proteção por barreira e inibição

Uma das formas mais eficazes de proteger as estruturas metálicas do processo de corrosão é o recurso a revestimentos.

Para ocorrer a corrosão atmosférica são necessários, além do próprio metal, a água e o oxigênio. Para além disso, os íões como o cloreto, afetam a velocidade da corrosão ao formarem produtos de corrosão solúveis e reduzem a resistência do eletrólito entre os locais anódicos e catódicos [9].

A tinta é vista como uma combinação de uma barreira física e de inibidores químicos, sendo os fatores mais importantes que influenciam as propriedades barreira de uma tinta são o tipo de polímero e o tipo de pigmentação [47].

2.2.4.2 Proteção Anódica (Passivação)

Com o aumento da concentração de oxigênio a taxa de corrosão aumenta atuando de forma a despolarizar o cátodo. No entanto, se a quantidade de oxigênio no ânodo for elevada o suficiente, os íões de ferro são oxidados a íões férricos, formando-se as superfícies passivas [42, 48]. Os íões férricos formados são menos solúveis na água do que o hidróxido de ferro (II) o que faz com que atuem como um obstáculo que permite o isolamento da superfície metálica do eletrólito, e com isto, impedir ou diminuir significativamente o fluxo eletrônico característico de corrosão, dando-se a passivação da superfície [49].

A passivação ocorre quando é termodinamicamente possível a existência de um ou mais óxidos metálicos ou quando um óxido é formada em condições adequadas tais como, a condutividade iónica do eletrólito o permite, depende da concentração e tipo de íões, da temperatura e pH sendo que dificilmente controla-se a passivação a um pH inferior a 10 [49, 42, 48]. A passivação é o resultado da competição cinética entre várias

reações possíveis sendo as duas reações principais a dissolução do metal e a reação do metal com o meio, formando um composto protetor que permite a adsorção de espécies do meio sobre a superfície. No caso em que a formação dos óxidos protetores se torna cineticamente possível, a superfície fica totalmente coberta e a dissolução só pode ocorrer através do óxido formado [49].

Resumidamente, na proteção anódica, os óxidos formados atuam como uma barreira, permitindo que a superfície metálica fique isolada do eletrólito, diminuindo o processo de corrosão.

Proteção Catódica

A proteção catódica tem como princípio interromper ou diminuir sensivelmente o fluxo elétrico entre o metal a proteger e o meio, isto é, a proteção do metal, como o aço, através do contacto como um outro metal que apresente um potencial de redução mais negativa. A proteção catódica pode ocorrer por dois mecanismos, 1º por aplicação de uma corrente externa no metal (corrente imposta) ou 2º pela inclusão de um metal ou liga menos nobres e mais reativos que tem o propósito de ser o ânodo de sacrifício, isto é, o aço fica protegido uma vez que o outro metal é mais anódico e reativo que o metal a ser protegido. Um dos metais mais conhecidos na proteção anticorrosiva é o zinco, porque este funciona com o segundo mecanismo referido, mas também funciona como barreira impedindo a água e oxigénio de atingirem a superfície [26, 49].

Aditivos inibidores de corrosão

Uma substância que consiga prevenir ou retardar uma reação química é considerada um inibidor, sendo assim, um inibidor de corrosão é uma substância que quando adicionada num sistema, e em pequena quantidade, consegue reduzir a taxa de corrosão de um metal ou abrandar as reações da corrosão [50].

Os inibidores mais usados podem ser divididos em dois grupos consoante o seu tipo de proteção, inicial ou de longo prazo. Inibidores de proteção inicial necessitam de ser solúveis em água com o propósito de proteger temporariamente o substrato e evitar a corrosão durante o tempo de secagem onde por ocorrer a formação de manchas de ferrugem que surge num substrato ferroso após a aplicação de um produto de base aquosa.

Os inibidores de proteção de longo prazo têm de ter baixa solubilidade em água, pois o aumento da sensibilidade do revestimento a esta podem levar a empolamento da película.

Os compostos com propriedades inibidoras podem ser divididos em três categorias diferentes: ácidos orgânicos e respectivos sais, compostos básicos, tais como bases orgânicas e aminas e ainda compostos orgânicos oxidantes. Alguns destes inibidores combinam a função de proteger a longo prazo, por não serem solúveis em água, mas encontram-se em emulsão [26].

Pigmentos Anticorrosivos

Os pigmentos anticorrosivos são utilizados para a proteção da corrosão eletroquímica sendo, por isso, um constituinte importante para a proteção dos substratos metálicos. [26] Estes para inibir a corrosão têm que operar em pelo menos um dos três processos envolvidos: o processo catódico, o processo anódico, ou as correntes elétricas que permitem a continuação das reações [9].

Os mecanismos de ação da maior parte dos pigmentos anticorrosivos ainda não estão totalmente estabelecidos, no entanto, existem várias formas de atuação propostas, dependendo do tipo de pigmento [9, 26, 21]:

- Adsorção na superfície metálica, formando um filme protetor insolúvel, com grande resistência elétrica;
- Reação com iões provenientes do ambiente ou com produtos das reações de oxidação ou redução, protegendo-a, isto é, quando a água penetra no filme do revestimento, os pigmentos libertam iões que promovem a passivação, e que combatem a corrosão por causa da formação da camada de proteção na superfície metálica;
- Ação por proteção catódica e anódica, ou seja, polarizando ou inibindo uma ou ambas reações eletroquímicas do processo de corrosão (as reações catódicas e anódicas);
- Interação com o ligante aumenta a resistência à difusão das espécies, os pigmentos contribuem para o efeito barreira e atuam reforçando a película de tinta reduzindo a permeabilidade aos agentes corrosivos;
- Neutralização de substâncias corrosivas como sulfatos, ácidos ou cloretos, com pigmentos suficientemente básicos que neutralizam a zona interfacial colocando a reação alcalina que inibe a reação catódica.

São utilizados vários pigmentos anticorrosivos, mas os mais importantes e mais utilizados é o pó de zinco, e antigamente era o zarcão (tetróxido de chumbo, Pb_3O_4), os cromatos. Os não tóxicos mais utilizados os fosfatos de zinco, os boratos, os complexos de silicatos, as sílicas permutadoras e por fim os inibidores orgânicos [9].

Os cromatos foram muito usados como inibidores devido à sua excelente relação custo/eficiência e o cromato é o próprio inibidor. Os compostos à base de cromatos eram utilizados em primários, como componente em sistemas de proteção contra corrosão para uma variedade de substratos de metal mesmo que estes estivessem expostos a ambientes agressivos de altas razões cloreto/cromato. Além disso, os cromatos são excelentes inibidores da redução de oxigênio. Em soluções alcalinas e neutras, eles conseguem reduzir significativamente a corrosão suprimindo a redução do oxigênio catódico que é a reação parcial essencial do processo de corrosão [51, 52]. No entanto, o uso de cromatos diminuiu bastante devido ao facto dos pigmentos de crómio hexavalente serem confirmados ou suspeitos de serem cancerígenos para humanos e com elevada toxicidade para o meio ambiente [51, 53].

O pó de zinco é muito eficaz na proteção de estruturas de aço. O zinco em pó contribui para a proteção anticorrosiva eficaz em estruturas metálicas expostas a atmosferas marinhas, isto é, a ambientes altamente contaminados com anião cloreto. As tintas anticorrosivas ricas em zinco fornecem uma proteção contra a corrosão por dois mecanismos principais, os mecanismos por proteção galvânica ou sacrificial ou por proteção de barreira física. A proteção galvânica ou sacrificial deve-se ao facto de o zinco ter potencial de redução mais negativo, $-0,76\text{ V}$, que o potencial do ferro ($0,44\text{ V}$), por isso, o zinco torna-se o ânodo de sacrifício que corrói, ou seja, oxida-se preferencialmente em vez do ferro. Deste modo, o zinco protege a superfície do ferro da corrosão. A proteção de barreira física é reforçada pela natureza e quantidade dos produtos da corrosão do zinco, esses produtos resultam na formação de uma camada dielétrica na superfície do metal e como esses produtos são pouco volumosos tem como consequência não façam muita pressão sobre o revestimento [52].

O fosfato de zinco é o principal substituto do cromato de zinco e do zarcão após a proibição de chumbo vermelho e pigmentos anticorrosivos cromados, pois apresenta versatilidade de formulação, não representa um custo excessivo, a aplicação é ainda mais fácil do que outras alternativas propostas para pigmentos de cromatos o que levou a rotulá-lo como um inibidor inorgânico “não tóxico” mais amplamente usado. O fosfato de zinco pode ser usado com facilidade numa variedade de sistemas de resina, incluindo em resinas com alto índice de acidez, revestimentos redutíveis em água e resinas de alto desempenho e sistemas catalisados por ácidos. A sua baixa reatividade e baixa solubilidade fornecem uma vantagem de formulação distinta sobre os pigmentos não tóxicos mais alcalinos e menos estáveis. O fosfato de zinco possivelmente pode inibir a corrosão de três maneiras, por meio da doação de iões fosfatos, por formação de uma

película anódica protetor e por formação de extratos anticorrosivos na presença de certos veículos oleorresinosos [51, 52]. Este apresenta um desempenho eficaz em testes com condições reais, no entanto, em testes acelerados como o de nevoeiro salino apresenta taxas de eficácia contra a corrosão muito baixas [9, 51, 52].

A indústria de revestimentos produziu diversas variações de fosfato de zinco como fosfato de alumínio e zinco, hidroxifosfito de zinco, fosfato de zinco e molibdénio, silicofosfato de zinco hidratado, fosfomolibdato de zinco e fosfomolibdato de cálcio e zinco para melhorar o desempenho do pigmento em testes de nevoeiro salino, onde a versatilidade da formulação e os níveis de carga recomendados dessas versões modificadas de fosfato de zinco são quase iguais ao fosfato de zinco padrão. Apesar das modificações melhorarem o desempenho em testes acelerados, não existem provas para sustentar os melhores resultados em aplicações em condições reais [51, 54]. Apesar de na literatura os pigmentos à base de fosfato serem considerado como ambientalmente aceitáveis e classificado como não perigoso para saúde humana, o fosfato de zinco, nos regulamentos do Estados Unidos e da União Europeia, é considerados muito tóxico em ambiente aquático [51].

Existem vários pigmentos baseados nos boratos, no entanto os principais são o metaborato de bário e o borato de zinco, sendo este último o mais importante e mais usado dos dois [51]. O metaborato de bário modificado pode ser usado em muitos tipos de aplicação numa grande gama de sistemas de resina à base de solvente e à base de água. A sua alcalinidade contribui para a inibição e a passivação anódica do ião metaborato o que faz aumentar o desempenho anticorrosivo do pigmento. Estes são considerados frequentemente uma alternativa ambientalmente aceitável comparativamente aos pigmentos tóxicos tradicionais, no entanto, o ião bário solúvel, é considerado como um composto tóxico agudo e a sua presença em níveis elevados podem levar a que os pigmentos sejam classificados como resíduos perigosos. Para além disso, o pigmento apresenta outras desvantagens, como o facto de ser um composto solúvel, pode ser bastante reativo com muitos sistemas, e para controlar a sua solubilidade muitas vezes é necessário ser revestido com uma modificação de sílica. Quando é formulado com certas resinas ácidas ou sistemas catalisados por ácido, o revestimento pode exibir problemas de estabilidade. Consequentemente, é necessário ter atenção na formulação de sistemas por pode altera-se (oxidação/redução) em água e resinas de latex que contenham este pigmento para minimizar a sua solubilidade e reatividade [51, 54].

Os silicatos podem ser divididos em dois grupos principais, os fosossilicatos e os borossilicatos. Nos fosossilicatos existem 4 modificações (quatro graus) mais usadas, fosossilicato de cálcio bário (de grau I) usado em sistemas epóxi e em primários orgânicos e de zinco, fosossilicato de bário (de grau II) utilizado na maioria dos sistemas à base de água e sistemas redutíveis em água e presente em resinas alquídicas e apresenta um excelente desempenho nos testes com condições reais, fosossilicato de cálcio e estrôncio (de grau III) usado em lacas acrílicas à base de água, em selantes e calafetantes na presença de água podem sofrer alterações estruturais e por último o fosossilicato de cálcio estrôncio e zinco (de grau IV) utilizado numa grande variedade de sistemas de resina e o mais versátil e eficaz dos pigmentos inibidores de fosossilicato.

Os borossilicatos de cálcio apresentam 3 variações (graus), o grau I e III são usados em sistemas de revestimento protetor baseados em tecnologia alquídica tradicional, podendo ser também adequados em outros de sistemas de resinas. No grau II o pigmento é uma versão de baixa absorção de óleo comparativamente aos outros dois graus, e é essencialmente usado em revestimentos de alto brilho e brilho médio e sistemas alquídicos [51]. A proteção destes pigmentos ocorre por passivação anódica ou catódica dos vários iões presentes na malha cristalina. Em sistemas que contenham óleos estes reagem com os catiões [9].

Os molibdatos são passivadores anódicos, e os pigmentos à base destes sais evitam a corrosão por meio da formação de uma camada protetora de molibdato férrico na superfície que é insolúvel em soluções neutras ou básicas. A maioria dos pigmentos de molibdato contém zinco, que ajuda na inibição em sistemas oleorresinosos aumentando as propriedades anticorrosivas, mas os inibidores de molibdato embora não contenham nem chumbo nem cromatos, têm valor de mercado limitado devido ao seu custo. De modo a torná-los mais acessíveis financeiramente foram introduzidas composições de molibdato e fosfato de modo a baixar o valor ainda que estes sejam difíceis de dispersar. Foram testadas outras versões destes sais, mas o problema de dispersão sempre esta presente, não sendo bem sucedida a sua baixa de preço [51].

Os inibidores orgânicos destacam-se por apresentarem elevada atividade inibidora. As estruturas orgânicas das moléculas desempenham um papel significativo e determina a sua eficácia como inibidores da corrosão. Os fatores que contribuem para a sua eficácia são: tamanho da molécula orgânica, a aromaticidade e a existência de ligações conjugadas, o comprimento da cadeia de carbono, a força de ligação ao substrato metálico, o tipo e o número de átomos ou grupos ligados na molécula, a capacidade da camada se tornar compacta ou de existirem ligões cruzada, a capacidade

de formar um complexo sólido dentro da estrutura metálica e solubilidade suficiente no meio corrosivo [55]. Além disso estes inibidores de corrosão são compostos com custo baixo e aceitáveis do ponto de vista ecológico [56]. Os inibidores orgânicos provocam a formação de um filme passivo na superfície metálica, devido adsorção das moléculas na superfície do metal. Estes compostos podem ser combinados com pigmentos inorgânicos com o objetivo e promover o efeito sinérgico [57, 9].

2.2.5 Aderência

A durabilidade e o desempenho de uma tinta depende de duas propriedades a aderência e a coesão. A aderência pode influenciar a proteção anticorrosiva. A coesão é um conjunto de forças de ligação que conferem integridade à película, já a aderência, segundo a norma NP EN ISSO 4618, é o fenómeno de ligação, causado por forças moleculares de atração, na interface entre uma superfície sólida e a de outro material. A aderência é promovida quando a superfície está devidamente preparada e onde foram removidos todos os sais e óleos [42, 26].

Quando a aderência de uma tinta ao substrato é forte, a presença de água ou de eletrólito na interface metal-tinta fica dificultada, assim como a passagem de correntes elétricas na interface, o que reduz a extensão das reações anódica e catódica. O modelo usado que pode explicar a aderência entre duas fases, com todos os mecanismos a participar, uns mais que outros, dependendo do tipo de tinta e do tipo de substrato são o efeito da adsorção, a atração eletrostática, a difusão, a ligação química e a ligação mecânica. O efeito da adsorção é a união entre a tinta e o substrato, este é assegurado pelas forças de Van der Waals que se estabelecem entre ambos. A atração eletrostática pode ser originada pela formação de carga elétrica em corpos não carregados, e/ou pela redistribuição de cargas entre os dois corpos em contacto. A difusão explica a aderência entre diferentes camadas de tinta e explica parcialmente a coalescência das tintas aquosas. A ligação química é a adesão estabelecida por ligações covalentes, iónicas e pontes de hidrogénio. Por fim, a ligação mecânica que justifica o porquê da preparação da superfície, pois em certos locais do substrato, a tinta pode ficar ancorada após a secagem e endurecimento, com o tratamento à superfície fica esta limpa de impurezas e contaminantes e com ausência das espécies iónicas prevenindo a formação de empolamento osmótico [9].

3. Técnicas Experimentais

3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é o método amplamente utilizado para estudar os sistemas eletroquímicos. É uma técnica de caracterização utilizada para estudar processos eletrodos através da contribuição individual de transferência de massa, processo cinético e formação da camada dupla. O princípio desta técnica consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude a um eletrodo inserido num eletrólito e estudar o efeito da variação da frequência da perturbação sobre a resposta [58].

A impedância Z_0 é definida como a razão da tensão aplicada (E) dividida pela corrente (I) e representa uma oposição ao fluxo de elétrons ou corrente num circuito AC devido à presença de resistências e capacidades. Esta técnica aplica uma excitação sinusoidal em uma ampla gama de frequências ao sistema. Existem duas ondas periódicas, sendo uma o sinal atual (I) e o outro está relacionado com o sinal potencial (E). Na figura 10, está representado o comportamento das ondas, em que ambos os sinais oscilam na mesma frequência e intensidade, pois uma onda causa a outra. No entanto, existe um deslocamento constante do tempo entre as duas ondas em determinado ângulo, chamado de deslocamento do ângulo de fase (ϕ) e pode variar de 0 a 90 [59].

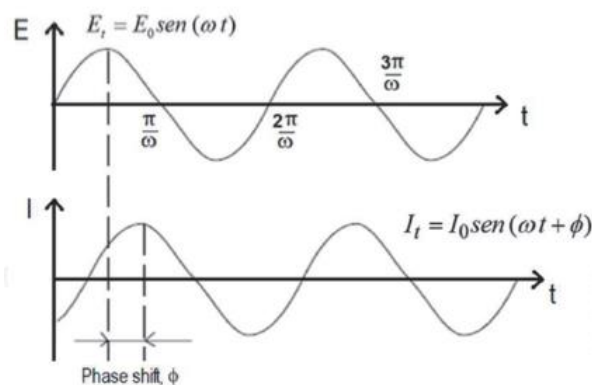


Figura 10.: Resposta da forma de onda sinusoidal no sistema linear mostrando o ângulo de mudança de fase.

No modo potenciostático, como nas técnicas de corrente contínua (DC), o parâmetro de medição é a resistência de polarização R_p que é igual à impedância (Z) no modo de corrente alternada (AC). Isso pode ser representado de acordo com a equação da Lei de Ohm

$$V = RI \Leftrightarrow R = V/I$$

sendo V é a diferença de potencial e I a intensidade de corrente. Ao ser introduzido uma perturbação sinusoidal de V_{AC} no sistema, a intensidade de corrente resultante também é alternada e é uma função da frequência. A impedância (Z) pode ser calculada como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)}$$

onde E_0 corresponde à amplitude do sinal, ω à frequência angular que pode ser calculada como $\omega = 2\pi f$ onde f é a frequência em Hz, t corresponde ao tempo, I_0 à resposta do sistema e ϕ ao ângulo de fase. Entre a variedade de componentes elétricos passivos, resistências e capacidades são as que contribuem principalmente para a impedância; uma está relacionado ao componente real Z' e o outro ao componente imaginário Z'' . Devido a isso, Z_0 pode ser expressa em sua notação complexa, incorporando o número complexo $j = \sqrt{-1}$ [9, 59].

Visto isto e atendendo à relação de Euler,

$$e^{-j\omega t} = \cos \omega t + j \text{sen } \omega t$$

pode-se escrever a impedância como:

$$Z(\omega) = \frac{E_0 e^{-j\omega t}}{I_0 e^{-j\omega t + \phi}}$$

Assim, pode-se representar a impedância como um número complexo e que permite separar numa parte real e numa parte imaginária,

$$Z = Z' + jZ''$$

sendo Z' a parte real e Z'' a parte imaginária e podem se expressar como

$$Z'(\omega) = |Z| \cos \phi$$

$$Z''(\omega) = |Z| \sin \phi$$

onde $|Z|$ é o módulo da impedância e ϕ o ângulo de fase.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'}$$

Outra grandeza útil para ajudar a interpretação dos resultados é o inverso da impedância que se chama admitância e que é representada por Y [59].

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)}$$

A representação gráfica é geralmente realizada usando dois tipos de gráficos, o diagrama de Nyquist com Z'' (Z imaginário) como uma função de Z' (Z real) em diferentes frequências, e o diagrama de Bode que tem representações gráficas independentes para a variação da magnitude da impedância e ângulo de fase com o log de frequência, conforme ilustrado na figura 11 [60].

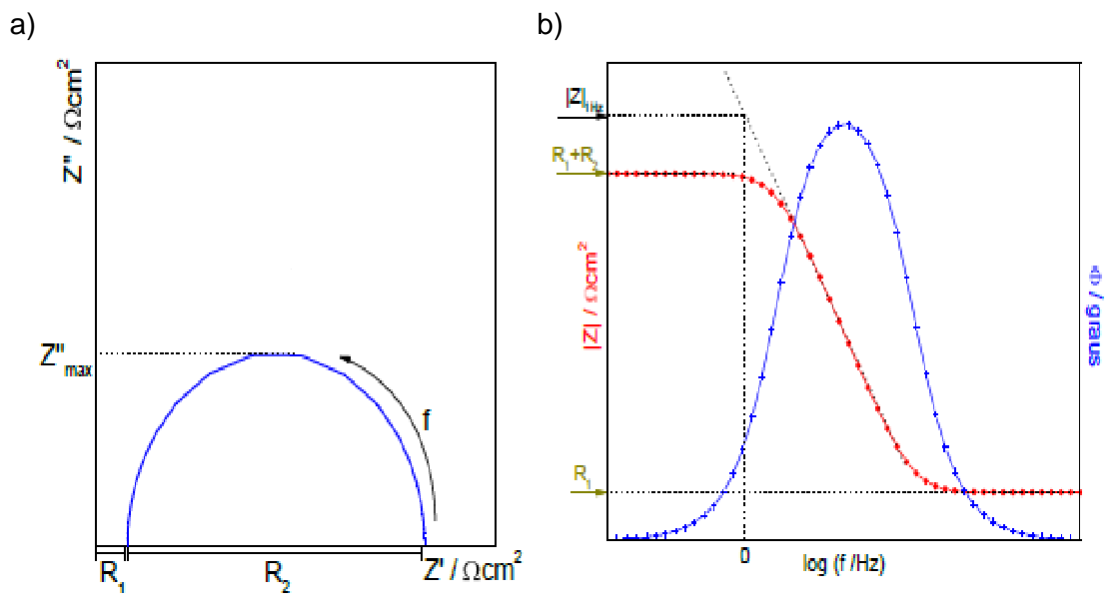






Figura 11.: Representações gráficas da impedância a) Representação de impedância por meio do diagrama de Nyquist b) Representação de impedância por meio do diagrama de Bode, adaptado de [32].

Na tabela 2, estão representados os componentes utilizados neste trabalho. [32]

Tabela 2.: Componentes de um sistema elétrico, adaptado de [32].

Elemento	Símbolo
R – Resistência	
C – Condensador	
CPE – Elemento de fase constante	
W - Warburg	

A resistência, R, é um elemento linear e corresponde a uma resistência óhmica, no diagrama de Nyquist aparece somente num ponto no eixo do x, porque a resistência não é condicionada pela frequência da perturbação, como é possível observar na figura 12. [60] E pode ser representada pela seguinte equação:

$$Z_R = R$$

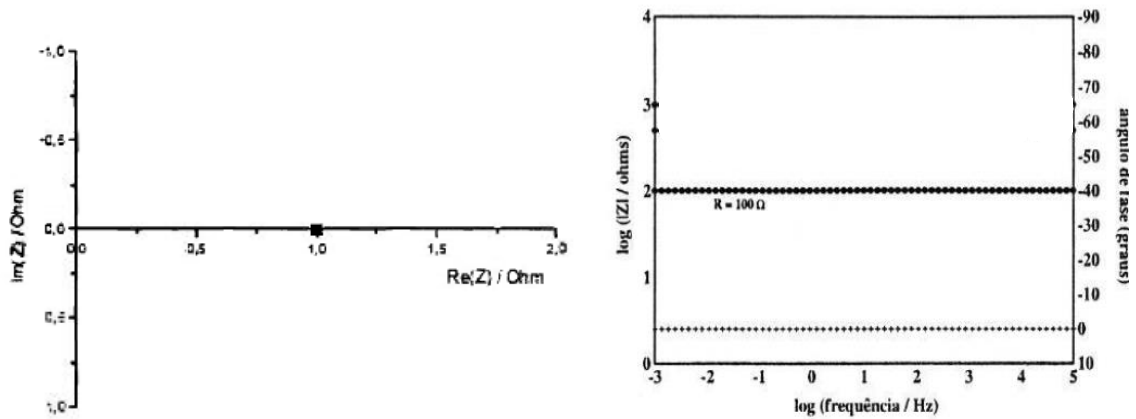


Figura 12.: Representação da resistência nos e diagrama de Nyquist ($R=1\Omega$) e diagrama de bode ($R=100\Omega$) adaptado [9, 60]

A capacidade do sistema é representada por um condensador. Este é o componente que armazena energia num campo elétrico. Consiste em dois eléctrodos paralelos que armazenam cargas opostas e estão separados por um isolante ou dielétrico. A impedância de um condensador pode ser representada pela seguinte equação.

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$$

A capacidade, na representação do diagrama de Nyquist, gera uma reta paralela ao eixo do Y, como representado na figura 13 [60].

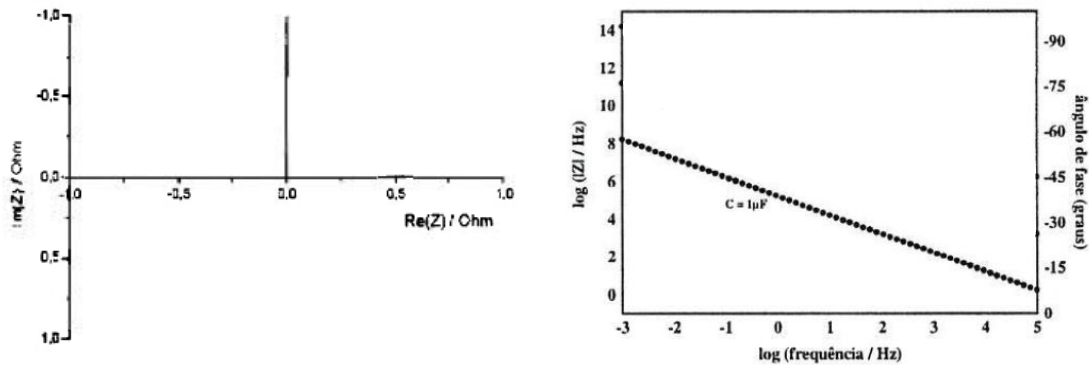
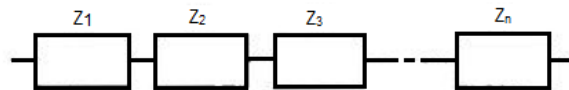


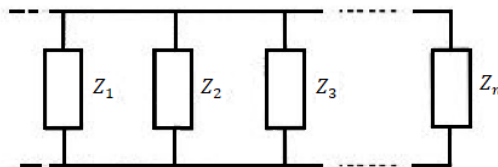
Figura 13.: Representação da capacidade ideal num diagrama de Nyquist e diagrama de bode, ($C=1\mu F$), adaptado [9, 60]

Como já referido anteriormente, os dados da espectroscopia de impedância eletroquímica são representados por gráficos de Bode ou de Nyquist e são geralmente interpretados por uma correlação matemática com um determinado modelo físico-elétrico chamado de circuito elétrico equivalente, que é exibido por um arranjo de componentes ideais como a resistência, a capacidade, entre outros, que podem estar ligados em série ou em paralelo, como ilustrado na figura 14 e 15, para reproduzir os espectros da impedância eletroquímica [59, 60].



$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n$$

Figura 14.: Elementos de impedância em série, adaptado [60].



$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_n}$$

Figura 15.: Elementos de impedância em paralelo, adaptado [60].

O circuito mais simples é o circuito RC, é constituído por dois componentes passivos, isto é, por uma resistência e por uma capacidade que estão conectados em série ou em paralelo, e dependendo dos valores da resistência e dos valores da capacidade o circuito pode ser caracterizado com o comportamento capacitivo ou resistivo [59].

Os diagramas de Bode e Nyquist na figura 16 demonstram a simulação experimental da resposta de impedância para o circuito RC ligados em série observando-se com comportamento capacitivo. Já na figura 17 a simulação de impedância para o circuito RC em paralelo mostra um comportamento resistivos [59].

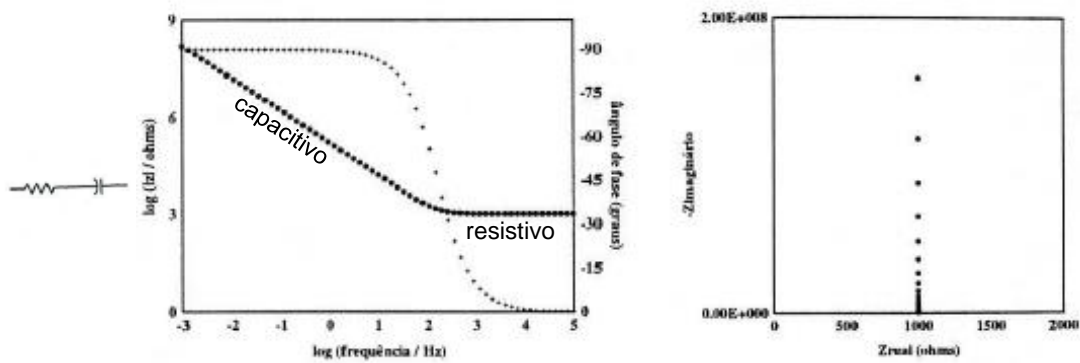


Figura 16.: Circuito RC em paralelo e os Diagramas de Bode e Nyquist para esse circuito ($R=1000\Omega$ e $C= 1\mu F$), adaptado de [9].

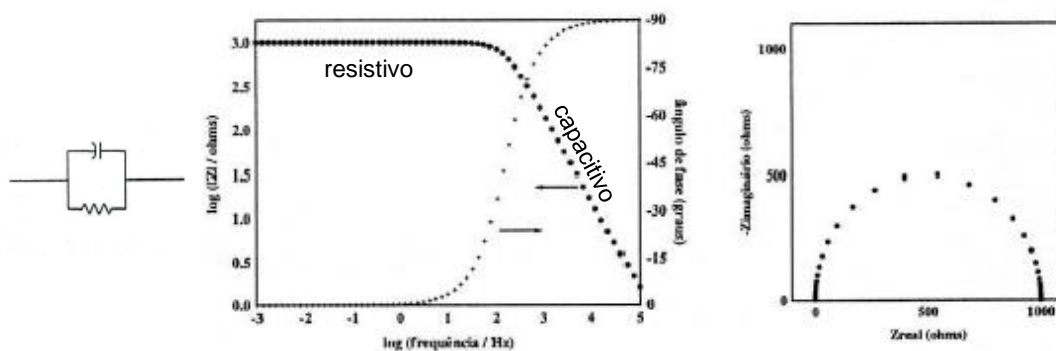


Figura 17. Circuito RC em série e os Diagramas de Bode e Nyquist para esse circuito ($R=1000\Omega$ e $C= 1\mu F$), adaptado de [9].

Estes circuitos podem ser aplicado num metal exposto e corroído numa solução eletrolítica. Neste caso, o R_s , mantém-se como a resistência do eletrólito, mas, R_p a designação, resistência à polarização/resistência à transferência de carga, a capacidade está associada à capacidade da dupla camada, C_{dc} , da interface metal/eletrólito. [61] Os circuitos de Randles, representados na figura 16 e 17, é o modelo elétrico equivalente tipicamente usado para descrever o fenómeno físico do metal sob ataque da corrosão por transferência de carga, isto é, com transferência de eletrões na interface metal/eletrólito e também é usado para a simulação da corrosão uniforme em superfícies homogéneas. [59] Este circuito é constituído por duas resistências e um condensador. Quando este modelo é aplicado a um revestimento num eletrólito, R_s , representa a resistência da solução eletrolítica entre o elétrodo de referência e a superfície do elétrodo, esta resistência também pode ser chamada de resistência não compensada, R_u . O condensador, C , representa a dupla camada e pode ser qualificado pela espessura e pela constante dielétrica do material utilizado no revestimento. A resistência R_p é a resistência, uma propriedade do material e varia com a espessura e composição do revestimento [61].

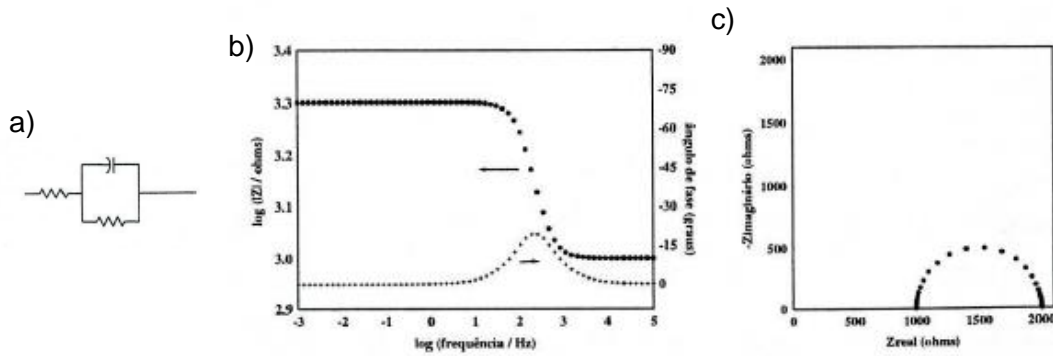


Figura 18.: Circuito R(RC) e os Diagramas de Bode e Nyquist para esse circuito ($R_0=R_1=1000\Omega$ e $C=1\mu F$), adaptado de [9].

Na figura 18c, é observado um semicírculo bem definido como resultado da aplicação do varrimento de frequência ao circuito de Randles (figura 16a), o diâmetro deste semicírculo é igual a R_p , e o valor da capacidade da dupla camada pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_{max}R_p}$$

onde ω_{max} é a frequência angular máxima, isto é, a frequência na qual a componente imaginária da impedância tem o seu maior valor e R_p é a resistência de transferência de carga [59].

A equação que permite calcular a resposta de impedância do circuito de Randles em função da frequência é da seguinte forma [9]:

$$Z_T = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} - j \frac{\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2}$$

Os modelos de circuitos elétricos equivalentes (CEE) são usados para descrever os espectros de impedância para produtos de óxido formados por reações de corrosão na superfície do metal (figura 19a), ou revestimentos de anodização (figura 19b), ou para metais revestidos com tinta após expostos a eletrólitos corrosivos (figura 19c) [59].

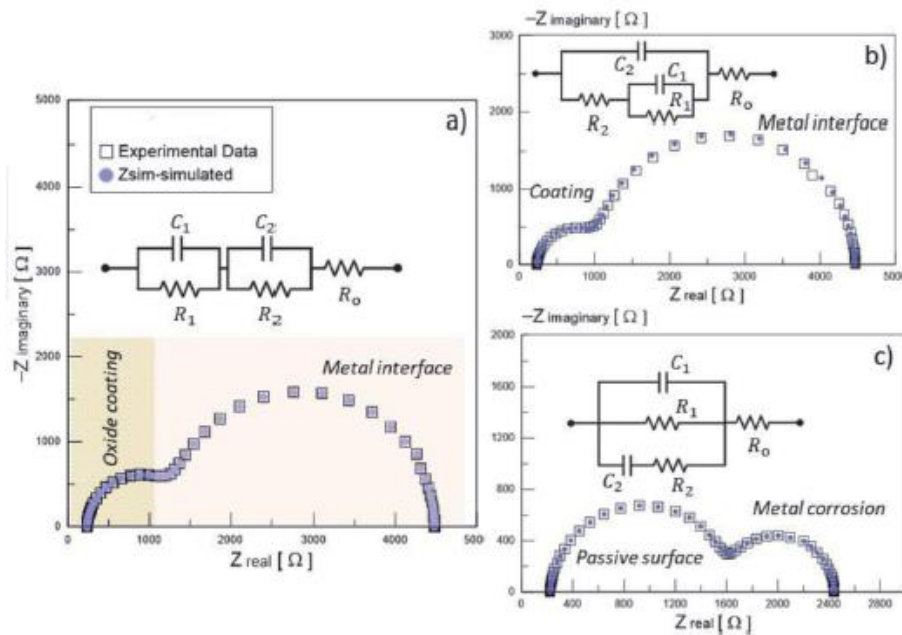


Figura 19.: Diagramas de Nyquist da simulação de dados de impedância de modelos EEC a) circuito com elementos RC em paralelo juntos em série (produtos óxidos) b) circuito com elementos RC em paralelo juntos em paralelo com o R em série (pintura) e c) circuito com elementos RC em paralelo juntos em série (mecanismos de corrosão, adaptado de [59].

O circuito, representado na figura 19a), corresponde à existência de um revestimento de um óxido na superfície do substrato e a impedância total é expressa por $Z_T = \frac{R_{p2}}{1+(j\omega C_2 R_{p2})} + \frac{R_{p1}}{1+(j\omega C_1 R_{p1})} + R_s$, o circuito, da figura 19b) corresponde quando um substrato com camadas de tinta e tem a seguinte expressão $Z_T = \left\{ \left[\frac{R_{p2}}{1+j\omega C_2} + R_{p1} \right] \parallel \frac{1}{j\omega C_1} \right\} + R_s$ e por fim o circuito da figura 19c) corresponde a um substrato onde está a ocorrer mecanismos de corrosão é a $Z_T = \left[\left(R_{p2} + \frac{1}{j\omega C_2} \right) \parallel R_{p1} \parallel \frac{1}{j\omega C_1} \right] + R_s$. [59] Nestes circuitos C_1 é a capacidade do filme de óxido (ou filme da tinta figura 19b) ligado em paralelo a uma resistência R_{p1} que é a resistência ao óxido, ambos estão ligados em série a um RC que está em paralelo que contribui para a resposta elétrica da camada de barreira interna ou da interface de dupla camada, sendo medida em Farads dependente da constante dielétrica do material, ϵ e da sua espessura, d [59, 9].

$$C_c = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d}$$

Na figura 20, está um circuito derivado do circuito Randles, mas com o elemento Warburg que relaciona o controle de difusão entre espécies redox, que pode acontecer quando a concentração de uma espécie na superfície electroquimicamente ativa muda durante o ciclo AC. Por isso, tem que se considerar a impedância de uma reação

catódica, como por exemplo a redução de oxigênio em sistemas de corrosão. A impedância total deste circuito pode ser calculada pela seguinte expressão [59]:

$$Z_T = \frac{R_p + W}{1 + j\omega C(R_p + W)} + R_s$$

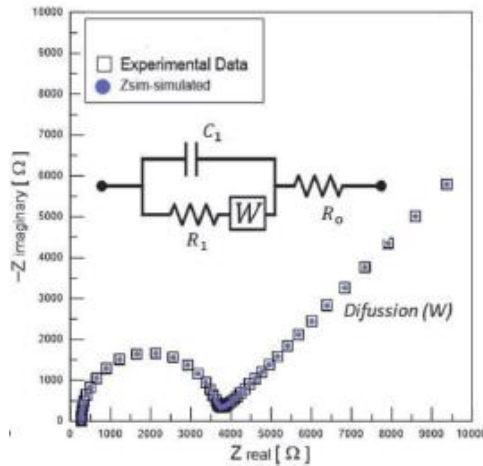


Figura 20.: Diagrama de Nyquist e seu circuito equivalente, mostrando o efeito da difusão impedância, adaptado de [59].

Na figura é possível observar duas regiões distintas, a primeira é o semicírculo devido à reação de transferência de carga e uma linha reta com um ângulo de 45° para a abcissa que está associado ao processo da difusão dos reagentes. W (controle de difusão) pode ser expressa pela seguinte equação [59]:

$$W = \sigma \omega^{-1/2(1-J)}$$

onde é o coeficiente de Warburg (σ) que pode ser calculado a partir do declive da reta no plano complexo.

A situação em que a velocidade do processo de elétrodo tem um controlo puramente cinético é raro e, por isso, os efeitos de difusão devem ser tidos em conta. Na maior parte dos casos, a velocidade da reação é mista e por isso para simular esses sistemas coloca-se Warburg em série com resistência à transferência de carga. O elemento Warburg normalmente é utilizado para descrever a resposta do sistema tendo em conta o transporte de massa, onde σ é o coeficiente de Warburg.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} + \left[\frac{1}{C_{ox} D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_{red} D_{red}^{1/2}} \right]$$

onde C_{ox} e C_{red} são as concentrações das formas oxidadas e reduzidas e D_{ox} e D_{red} são os seus respetivos coeficientes de difusão, R é a constante de gases ideais, T a temperatura absoluta e F a constante de Faraday. [32, 59]

Em casos reais nem sempre se observa um semicírculo perfeito como é observado para um condensador ideal e então é necessário substituir o condensador (C) por um elemento de Fase Constante (CPE) para compensar a depressão do semicírculo de dispersão de frequência resultante de um sistema experimental onde não há homogeneidade da superfície, devido à rugosidade na superfície, irregularidades geométricas ou outras. Para se obter o valor da capacidade do CPE a partir da seguinte expressão:

$$C = Q_0 * \omega_{\theta_{max}}^{(n-1)}$$

onde n pode ter valores de 0 a 1, mas geralmente somente varia de 0,7 a 0,9 e seu significado não claro, Q_0 é o elemento de fase constante com dimensões Ss^n . [59]

O elemento de fase constante, CPE, é utilizado nas simulações em vez dos condensadores, com o propósito de resolver a divergência dos resultados experimentais com os modelos teóricos devido ao comportamento não ideal da interface eletroquímica, pode ser expresso também pelas seguintes expressões.

$$Q_0 = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$

$$C = Y_0^{\frac{1}{n}} \frac{1}{R_s} \frac{n-1}{n}$$

onde C é a capacidade, Y a admitância, R_s é a resistência de solução e n é o coeficiente do CPE que corresponde a um parâmetro empírico sem suporte teórico, que permite obter melhores resultados de simulação. Como dito anteriormente o n pode ter valores entre 0 e 1 quando por exemplo, n=0 o CPE comporta-se como uma resistência, para n=1 uma capacidade e n=0,5 como Warburg. [32]

3.2 Teste da Câmara de Nevoeiro salino

O teste de nevoeiro salino é um teste normalizado de rotina para avaliar a resistência à corrosão de materiais expostos a um ambiente salino. Este teste proporciona um ambiente corrosivo controlado que tem sido utilizado para produzir informação relativa à resistência à corrosão para amostras de metais e metais revestidos expostos numa câmara de ensaio, útil para detetar discontinuidades em revestimentos metálicos, orgânicos, óxidos anódicos e de conversão e é maioritariamente aplicado em setores industriais, marítimo, automóvel, construção entre outros. [62, 63, 64]

O teste da Câmara de nevoeiro salino é usado há mais de 90 anos e é o mais popular teste usado nos revestimentos protetores pela sua reprodutibilidade nos ensaios quanto à sua exposição e por ser dependente do tipo de espécie testadas e do tipo de critério de avaliação selecionado e também por ter controle das variáveis operacionais. No entanto a previsão de desempenho em ambientes naturais é raramente correlacionável com os resultados do teste de nevoeiro salino [62, 63, 64].

Neste teste, realizado de acordo com a norma ASTM B 117 [63], as amostras são colocadas numa câmara fechada e sujeitas, durante um certo período de tempo, a uma nebulização contínua e indireta de uma solução aquosa de cloreto de sódio 5% à temperatura de 35 ± 2 °C. Durante o teste, este ambiente é mantido constante, sendo as condições de operação verificadas com regularidade e as amostras são sujeitas, periodicamente, à inspeção visual para identificar sinais de corrosão. [62, 63, 64]

Na avaliação do empolamento foi seguida a norma ASTM D 714 [65]. Esta norma contém imagens que mostram os diversos tamanhos de bolhas sendo classificadas, desde o número 2 que representam as bolhas com cerca de 1 cm até ao número 8 que representa bolhas com menos de 1 mm de diâmetro e o número 10 refere-se a casos onde não é observado qualquer tipo de empolamento. Para além disso, para cada tipo de tamanho, na norma mostram-se 4 fotografias que correspondem a diferentes quantidades de bolhas, figura 21, sendo *F-few*, *M-medium*, *MD-medium dense* e *D-dense*.

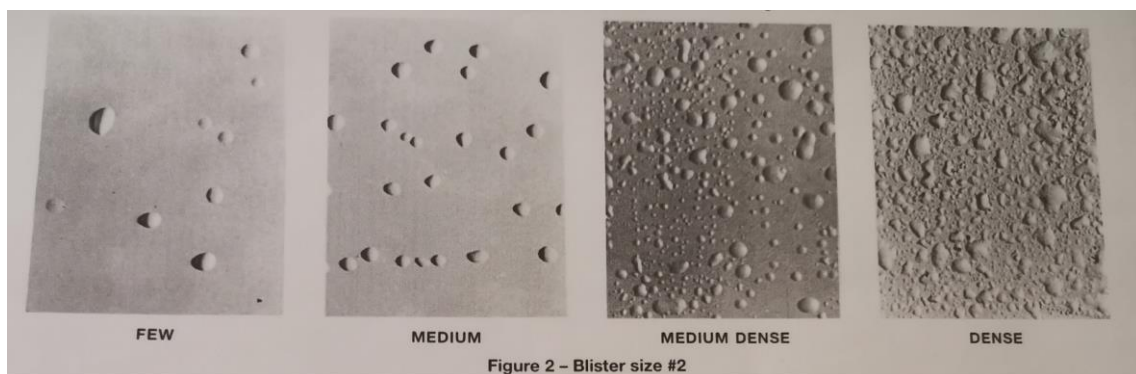


Figura 21.: Exemplo das imagens dos tamanhos e quantidades das bolhas, presente na norma ASTM D 714, adaptado de [65].

A corrosão, na superfície da tinta na chapa de metal foi avaliada em termos da área corroída expressa em percentagem da área total e baseou-se na norma ASTM D 610. [66] Nesta norma atribui-se o valor 10 para corrosão igual ou inferior a 0,01%, 9 para menor a 0,03%, 8 para menor a 0,1%, 7 para menor a 0,3%, 6 para menor a 1%, 5 para menor a 3%, 4 para menor a 10%, 3 para menor a 16%, 2 para menor a 33%, 1 para

igual a 50% e 0 para corrosão igual a 100%. Usando uma referência visual que se encontra representada na figura 22.

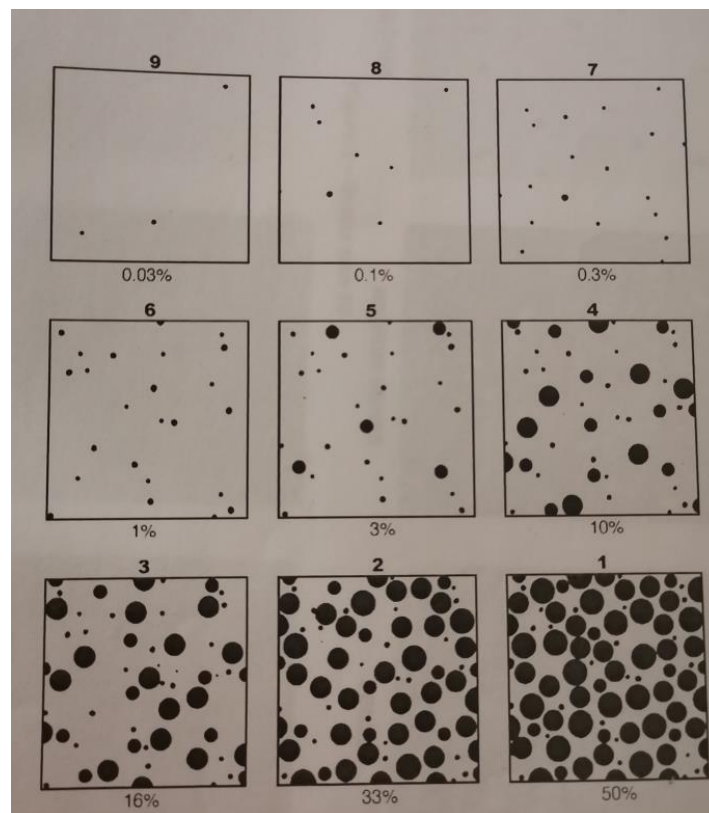


Figura 22.: Referência visual para percentagem de ferrugem, presente na norma ASTM D610, adaptado de [66].

3.3 AFM - Microscopia de Força atômica

O microscópio de força atômica (AFM) permite obtenção de imagens à escala subnanométrica, o que possibilita construir topografias tridimensionais. Com o equipamento e condições apropriadas é possível fazer imagens com uma resolução atômica. Esta técnica tem muitas aplicações, desde a caracterização de materiais, estruturas, microestruturas e identificação de danos à superfície dos materiais.

O AFM é constituído por uma haste com uma ponta afiada e é utilizado para varrer sobre a superfície da amostra. A haste sonda a superfície através da deteção da força entre a superfície e a ponta. Os componentes básicos do AFM são o díodo laser, o foto-detetor que funciona como um scanner, a viga e local onde se coloca amostra capaz de se mover em direções x, y, e z. A viga é deflectida devido às forças desenvolvidas entre a ponta e a amostra. A deflexão é monitorizada utilizando um laser e um foto-díodo e é utilizada para gerar uma imagem da superfície. A sonda é colocada na extremidade de uma haste e a quantidade de força entre a sonda e a amostra depende da constante da mola, isto é, a rigidez da haste, e da distância entre a sonda e a superfície da amostra.

Existem vários modos de imagem, alguns são possíveis de se obter com o AFM básico e outros requerem módulos adicionais ou adaptações ao instrumento, mas os normalmente utilizados e equipados são o modo de contacto, sem contacto e modo oscilante (*tapping mode*). Em modo de contacto a sonda experimenta forças repulsivas, no modo sem contacto a ponta afasta-se mais da superfície e desenvolvem forças atrativas e no modo oscilante é utilizado nas superfícies onde o contacto da viga é constante onde pode danificar a superfície da amostra. No modo oscilante a ponta é posta em contacto com a amostras durante um período de tempo curto de modo a proteger a amostra. [67, 68]

3.4 HCA – Análise Hierárquica de Aglomerados

A HCA (Hierarchical Cluster Analysis) tem como objetivo de classificar amostras, caracterizadas pelos valores de um conjunto de variáveis, em grupos, quando menor a distância entre as amostras maior a similaridade. Na HCA são calculadas distâncias métricas entre as amostras que formam o conjunto de dados sendo essas agrupadas de acordo com o grau de similaridade, esta formação dos agrupamentos chama-se clusters. A medida de similaridade mais usada é a distância Euclidiana, sendo esta a usada neste trabalho. A distância Euclidiana entre dois objetos é definido pela seguinte equação:

$$d_{12} = \sqrt{(x_{11} - x_{21})^2 + (x_{12} - x_{22})^2}$$

HCA compreende modos aglomerativos e divisivos de formação dos agrupamentos (clusters). No processo aglomerativo inicia-se com cada objeto sendo considerado um agrupamento separado e, com o cálculo das distâncias, os objetos vão sendo combinados em grupos até que todos formem um único aglomerado. Os resultados fornecidos pela HCA são chamados de dendrogramas, que é o gráfico onde está representando a distância entre as amostras, na figura 23 está representada um exemplo de dendrograma. [69]

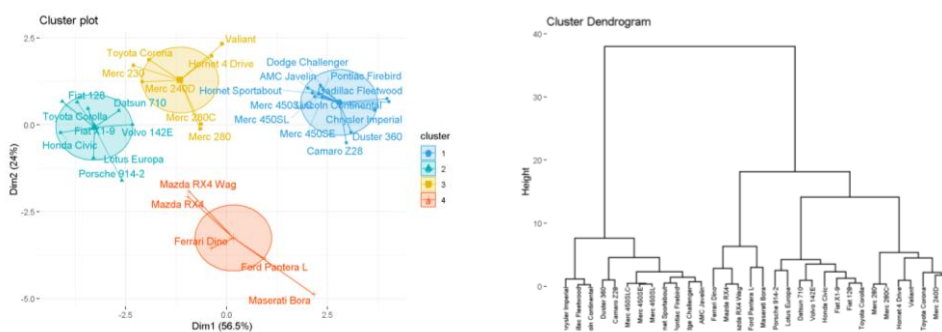


Figura 23.: Exemplo de um dendrograma, adaptado de [70].

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados, assim como as características genéricas das tintas que serviram como base do projeto e os testes que permitiram a sua análise e caracterização.

4.1 Formulação das tintas

Neste trabalho foram utilizados 3 tipos de chapas, o aço foi só utilizado nos testes preliminares e as restantes, alumínio e ferro, em todo o trabalho. Na tabela 3, está ilustrados a caracterização das chapas utilizadas. A chapa C e D são ambas chapas de ferro semelhantes de comerciantes diferentes, com a espessura ligeiramente diferente.

Tabela 3.: Composição e espessura das chapas utilizadas.

Chapa	Composição	Espessura / mm
A	Aço inoxidável	0,37
B	Alumínio	0,40
C	Ferro	4,49
D	Ferro	4,44

Ao longo do projeto são estudados oito pigmentos anticorrosivos, listados na tabela 4, em dois tipos diferentes de resinas e com variação da concentração do pigmento em dois pigmentos, aplicados por pintura à pistola em diferentes substratos. Sendo assim foram realizados e estudas 19 formulações, na tabela 5, encontra-se resumida as principais características das diferentes formulações com os pigmentos usados.

Tabela 4.: Listagem dos pigmentos estudados, seus nomes IUPAC e seus fabricantes.

Sigla	Nome IUPAC	Fabricante
CAPP	silicato de polifosfato de cálcio e alumínio hidratado (calcium aluminium polyphosphate silicate hydrate)	Heubach
CMP	ortofosfato de cálcio e magnésio (calcium magnesium orthophosphate)	Heubach
CP	fosfato de cálcio micronizado (micronized calcium phosphate)	Heubach
Crómio (VI)	Crómio hexavalente	TSL
FC	Fosfato de crómio trivalente	Habikor
FZ	Fosfato de zinco	Heubach
ZCP-Plus	ortofosfato silicato de zinco, cálcio, estrôncio e alumínio hidratado (zinc calcium strontium aluminium orthophosphate silicate hydrate)	Heubach
ZMP	ortofosfato de zinco molibdénio básico hidratado (basic zinc molybdenum orthophosphate hydrate)	Heubach

Tabela 5: Características das formulações em estudo.

Formulação	Pigmento	Tipo de ligante	C_{pigmento}
1: CAPP	CAPP	resina fenólica	7%
2: CMP	CMP		7%
3: CP	CP		7%
4: Crómio 6	Crómio 6		7%
5: FC	FC		7%
6: FCSH	FC sem heurin		7%
7: ZCP-Plus	ZCP-Plus		7%
8: ZMP	ZMP		7%
9: CAPP2	CAPP	resina epóxi	6%
10: CMP2	CMP		6%
11: CP2	CP		6%
12: FC2	FC		6%
13: FC10%			10%
14: FC3,05%	FZ		3,04%
15: FZ6%			6%
16: FZ10%			10%
17: FZ3,04%			3,04%
18: ZCP-Plus2	ZCP-Plus		6%
19: ZMP2	ZMP		6%

Neste trabalho, realizaram-se no total 90 ensaios, isto é, 41 ensaios da câmara de nevoeiro salino, sendo 19 chapas de alumínio, 22 chapas de ferro (11 da chapa C e 11 da chapa D) e 49 ensaios de impedância eletroquímica sendo 19 chapas de alumínio e 30 chapas de ferro (19 da chapa C e 11 da chapa D).

Foram realizados vários estudos, como i) estudo do efeito dos pigmentos anticorrosivos usados, ii) desempenho da resina e iii) efeito da variação da concentração do pigmento. Para o estudo da influência de pigmentos anticorrosivos, foram estudados 8 pigmentos anticorrosivos, comparando o desempenho, o crómio hexavalente, com os fosfatos atualmente mais usados. Para estudar o desempenho da resina, comparam-se duas resinas, a resina fenólica e a resina epóxi. A tinta fenólica é o “primário de aderência”_que é uma mistura de resina fenólica com resina de polivinilbutiral (“PVB”) à qual se adiciona, antes da aplicação, uma solução de ácido fosfórico. A tinta epóxi é um “primário epóxi anticorrosivo de dois componentes” que tem uma resina epóxi ao qual se adiciona um segundo componente, antes da aplicação, que é uma solução de resina

de poliamida (obtendo-se assim um polímero que é o produto da reação - epóxi amida que forma a película). Usualmente, os fabricantes usam uma concentração de pigmento de 6%, de modo a estudar a influência da variação da concentração do pigmento nas tintas anticorrosivas, utilizou-se para dois pigmentos estudados (fosfato de cromo e fosfato de zinco), concentrações de 10% e de 3,04%.

4.2 Preparação de superfície

4.2.1 Preparação da superfície para os testes preliminares

Nos testes preliminares foram realizados vários tratamentos à superfície do aço inoxidável. O primeiro teste foi realizado sem qualquer tipo de limpeza, o segundo passando 60 horas emergindo no eletrólito, com as mesmas condições que o primeiro teste. O teste com o aço engordurado foi utilizada a gordura proveniente nos dedos sendo o aço tocado espalhando a gordura durante uns segundos. O aço também foi testado com a superfície limpa com etanol e acetona. No polimento, utilizou-se pasta de diamante, de 3 μm e de 1 μm da marca Buehler e no fim a alumina de 0,3 μm , da marca Buehler. Para o estudo da superfície lixada com diferentes lixas utilizou-se lixas P400, P1000 e P2000 da marca Robbialac.

Foram também realizados testes preliminares em que se formaram filmes de pirrol na superfície. Os filmes de pirrol foram preparados por eletrodeposição do pirrol da marca SIGMA-ALDRICH (98%). A eletrodeposição de polipirrol, PPy, foi realizada por voltametria cíclica por varrimento do potencial entre -0,5 e 0,3 V vs. Ag/AgCl aplicando 1 mA de corrente, durante 16 ciclos.

4.2.2 Preparação da superfície das chapas de ferro e alumínio

As tintas fabricadas foram aplicadas em chapas de ferro e de alumínio. Antes da aplicação procedeu-se à preparação das superfícies das chapas, com o objetivo desta para melhorar a aderência do revestimento. Neste trabalho as chapas foram desengorduradas com um desengordurante de modo a remover óleos, gorduras e pó visto que estes podem impedir uma boa aderência da tinta. A tinta foi aplicada com pistola de pressão e após seca aplicado o acabamento também a pistola, o acabamento é um esmalte acrílico de dois componentes que tem uma resina acrílica hidroxilada ao qual se adiciona um segundo componente, antes da aplicação, que é uma solução de resina de poliisocianato (formando-se na película um polímero "acrílico-poliuretano"), sendo o resultado final tal como apresentado na figura 24.

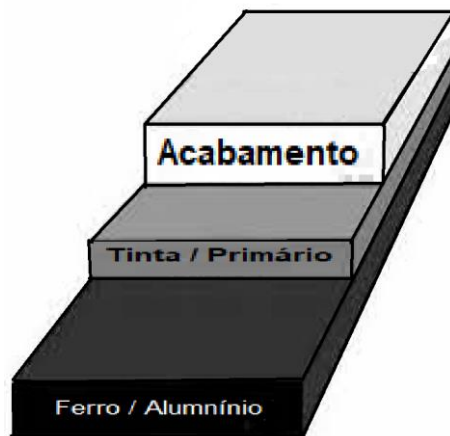


Figura 24.: Esquema da chapa com a tinta e acabamento.

4.3 Impedância

4.3.1 Material e reagentes utilizados

As células eletroquímicas utilizadas foram construídas aplicando um tubo de plástico sobre a placa em estudo, e para o estudo eletroquímico foi usada uma configuração de três elétrodos, elétrodo de trabalho, de referência e auxiliar. O elétrodo de trabalho era constituído pela superfície da chapa e foi formada a ligação elétrica ao potenciostato com o auxílio de uma garra metálica e de um cabo de cobre. As chapas testadas continham dois tubos de plástico de 1 cm de diâmetro ($A=0,785 \text{ cm}^2$) colado com uma cola silicone, como representado na figura 25, aguardou-se um mínimo de 24 horas antes da utilização de modo a garantir completa secagem e endurecimento para evitar qualquer efeito dos solventes da cola, sendo a medição feita dentro de cada tubo. O elétrodo de referência usado foi um fio Ag/AgCl e o elétrodo auxiliar foi uma vareta de carbono (grafite). Os cilindros foram cheios de solução de eletrólito e com os elétrodos de referência e auxiliar colocados lado a lado no centro do cilindro. O eletrólito usado foi uma solução de NaCl 5% preparada com água desionizada e NaCl da marca SIGMA-ALDRICH (ACS reagente, $\geq 99\%$).

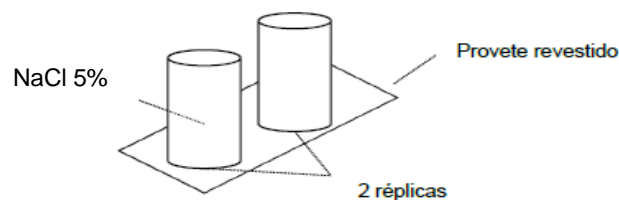


Figura 25.: Esquema do Elétrodo de trabalho com os tubos de plástico.

4.3.2 Instrumentação

As medições foram feitas sob controlo potenciostático usando um analisador das respostas em frequência Autolab FRA2 acoplado a um potenciostato/galvanostato

Autolab PGSTAT 20, que estavam ligados à célula eletroquímica. O controlo da medição e o registo dos dados foi efetuado por um computador com o programa NOVA 2.1.2 fornecido pelo fabricante do sistema de medida. De modo a minimizar ruídos, as células eletroquímicas foram colocadas numa gaiola de Faraday durante as medições. Os ajustes foram realizados com a ajuda do programa Módulo FRA32M.

4.3.3 Condições experimentais

As medições de impedância foram realizadas varrendo a frequência de 20 KHz a 100 mHz, com 10 pontos por década, distribuídos logaritmicamente aguardado 60 a 120 segundos pela estabilização do potencial de circuito aberto, antes de se iniciar a medição.

Realizaram-se 3 repetições em cada medição da amostra em 2 sítios diferentes da chapa, à temperatura ambiente, com a solução em repouso com o circuito aberto e sempre que se verificaram anomalias entre repetições eram efetuadas mais medições.

4.4 Câmara de Nevoeiro Salino

4.4.1 Material e Instrumentação

Na Câmara de nevoeiro salino dispuseram-se as amostras, com o reservatório com uma solução NaCl 5% preparada com água desionizada e com sal, uma resistência associada a um termostato para manter a temperatura selecionada e um sistema de ar comprimido usado para a vaporização da solução.

4.4.2 Procedimento Experimental

O procedimento segue a norma ASTM B 117 [63]. As amostras foram colocadas na câmara onde a solução foi vaporizada com o interior mantido à temperatura de 35 °C. O ensaio durou 270 horas, sendo a localização das chapas no interior da câmara mudada aleatoriamente a cada 30-40 horas. As chapas foram cortadas em x com o comprimento de 7 a 8 cm cada traço.

4.4.3 Caracterização e apresentação dos resultados

As chapas foram avaliadas com pormenor, foram observados o empolamento da película e a formação de óxidos na superfície. Na avaliação do empolamento foi seguida a norma ASTM D 714 [65]. Os resultados são apresentados com o número que representa o tamanho das bolhas e com a letra representa a sua frequência.

A corrosão na superfície da tinta na chapa de metal foi avaliada em termos da área corroída expressa em percentagem da área total e baseou-se na norma ASTM D 610 [66].

Seguindo estas normas, para a avaliação e observação das chapas revela subjetividade dos resultados tanto na avaliação de áreas como a comparação de imagens variam com o sujeito que as avalia, no entanto, a avaliação dessas foi sempre efetuada pela mesma pessoa e parte da subjetividade é diminuída quando comparado as chapas são comparadas entre si.

4.5 AFM

O AFM foi utilizado só nos testes preliminares, onde foi testado as rugosidades das lixas nas chapas com e sem o polímero na superfície. Utilizou-se o microscópio de força atômica da CSI – Concept Scientific Instruments, modelo Nano-Observer. As análises realizadas utilizaram o modo *tapping* à temperatura ambiente. A área varrida foi 5 x 5 μm . As imagens obtidas foram analisadas no programa Gwyddion [71].

5. Resultados e Discussão

5.1 Testes Preliminares

Nesta secção, serão apresentados e discutidos os resultados dos estudos preliminares tais como, testes em A) diferentes substratos, B) efeito do tempo imerso e a C) variação do tratamento da superfície ambos realizados em aço inoxidável (B e C).

5.1.1 Estudos iniciais da Impedância eletroquímica

Na figura 26, estão representados os diagramas de Nyquist e Bode das chapas de alumínio e ferro limpas, sem tinta.

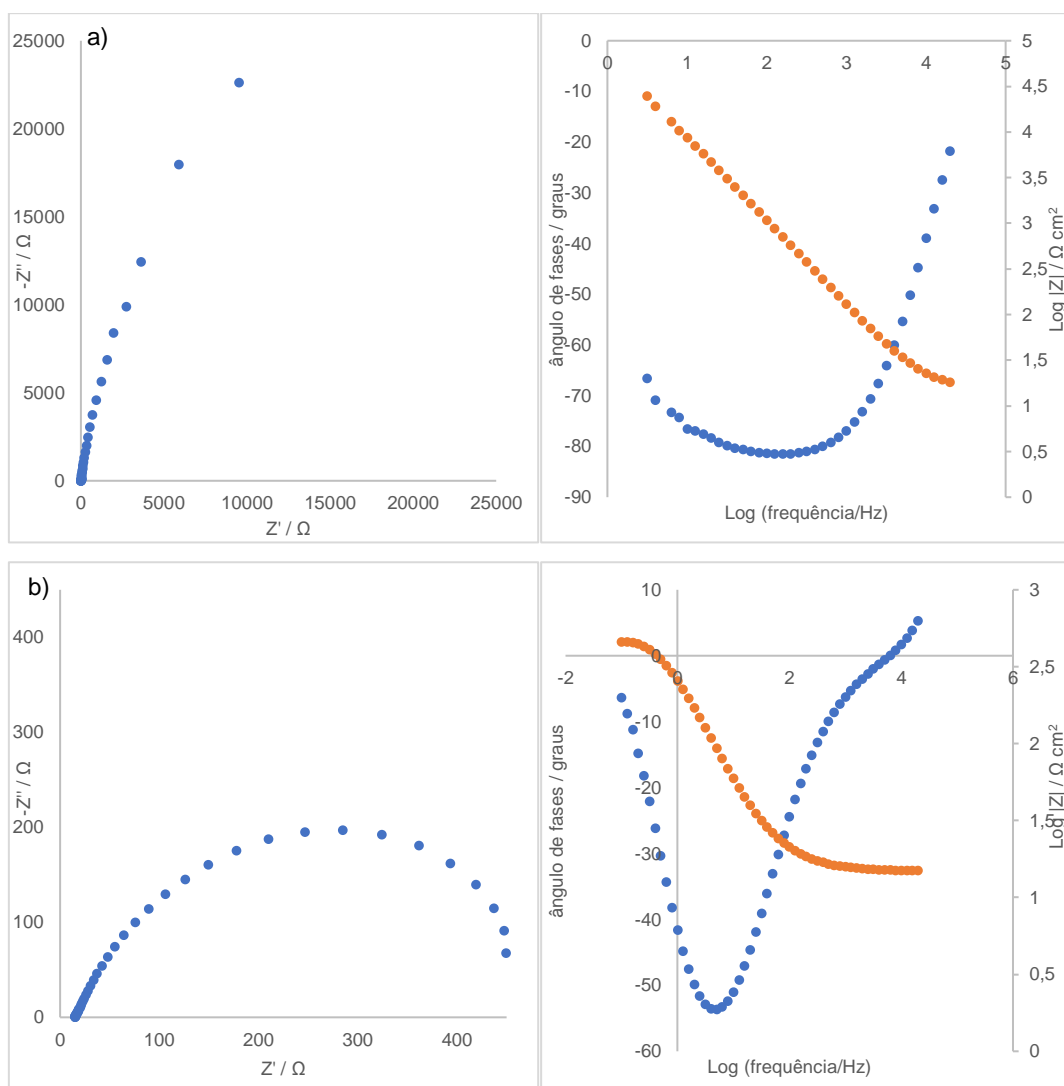


Figura 26.: Diagrama de Nyquist e Bode das chapas a) alumínio e b) ferro.

Na tabela 6, estão apresentados a média e o desvio padrão dos resultados obtidos dos ajustes numéricos dos dados dos diagramas representados na figura 26, com circuito equivalente R(RQ) para o alumínio e ferro.

Tabela 6: Média e desvio padrão dos resultados das chapas de alumínio e ferro limpas.

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
Alumínio	$15,0 \pm 0,89$	$9,02 \times 10^4 \pm 1,35 \times 10^3$	$0,924 \pm 0,003$	$2,45 \times 10^{-6} \pm 1,26 \times 10^{-7}$
Ferro	$15,8 \pm 0,26$	$663,3 \pm 32,6$	$0,718 \pm 0,005$	$6,95 \times 10^{-4} \pm 5,66 \times 10^{-5}$

Comparando os resultados o alumínio apresenta uma resistência maior que o ferro, no entanto tem uma capacidade menor. Isto é o alumínio apresenta ter um comportamento capacitivo ao longo de todas as frequências e o ferro apresenta no nas frequências mais altas e mais baixas um comportamento resistivo e entre estas um comportamento capacitivo.

Foram realizados testes preliminares a um aço, sendo o primeiro teste efetuado sem limpeza e sem polimento, após esse teste inicial, o aço ficou imerso durante 60 horas antes de ser testado. Outros ensaios também foram executados tais como o aço depois de engordurado com a gordura proveniente dos dedos, o aço limpo com etanol e acetona num ambiente inerte e por fim o aço foi testado após polido. Na figura 27, estão representados os resultados de impedância desses testes referidos.

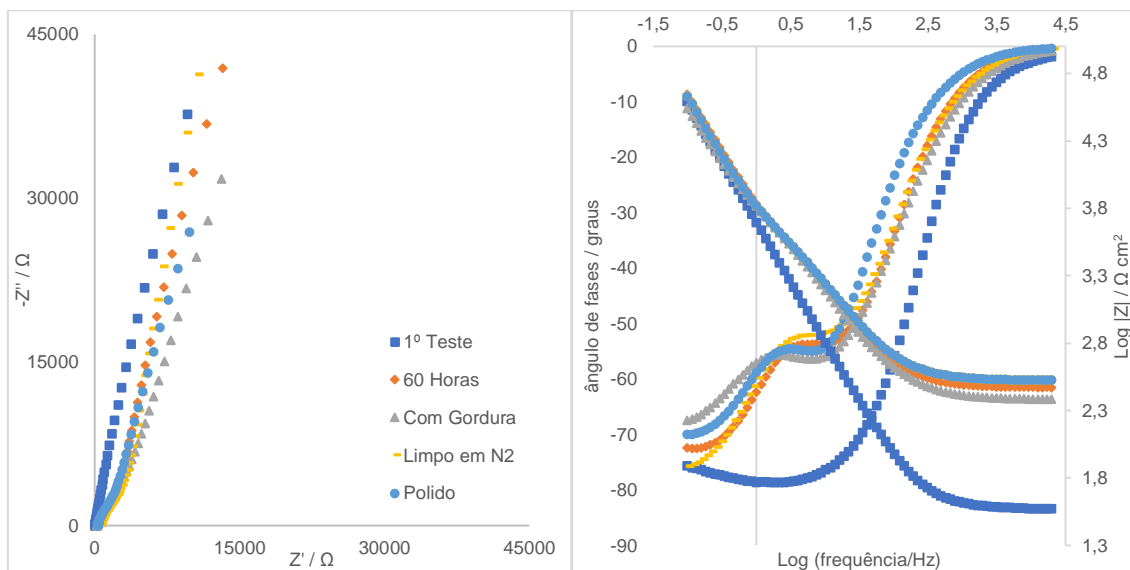


Figura 27.: Diagrama de Nyquist e Bode dos testes realizados em função do tempo imerso e do tratamento da superfície, em NaCl 5%.

Na tabela 7, estão apresentados os resultados obtidos dos ajustes numéricos dos dados dos diagramas representados da figura 27, sendo para o 1º teste o circuito equivalente RQ em série e para os restantes o circuito equivalente R(RQ).

Tabela 7.: Resultados dos testes realizados em função do tempo imerso e do tratamento da superfície

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
1º Teste	102	-	0,933	$3,11 \times 10^{-5}$
60 horas	288	12500	0,718	$3,60 \times 10^{-5}$
Com Gordura	233	24990	0,711	$3,76 \times 10^{-5}$
Limpo em N₂	334	14250	0,706	$3,81 \times 10^{-5}$
Polido	37,6	6790	0,780	$5,32 \times 10^{-5}$

Comparando os resultados obtidos para cada teste, verificam-se que a resposta eletroquímica é semelhante, todos têm um comportamento resistivo a altas frequências e um comportamento capacitativo a baixas frequências, o único que se diferencia é o 1º teste, com comportamento diferente dos restante e um circuito equivalente também diferente.

De modo a observar a influência da percentagem de NaCl na solução do eletrólito, foi também testado o aço inoxidável em duas concentrações de eletrólitos, NaCl 0,5% e 3,5% no aço limpo com etanol e acetona, os resultados estão ilustrados na figura 28.

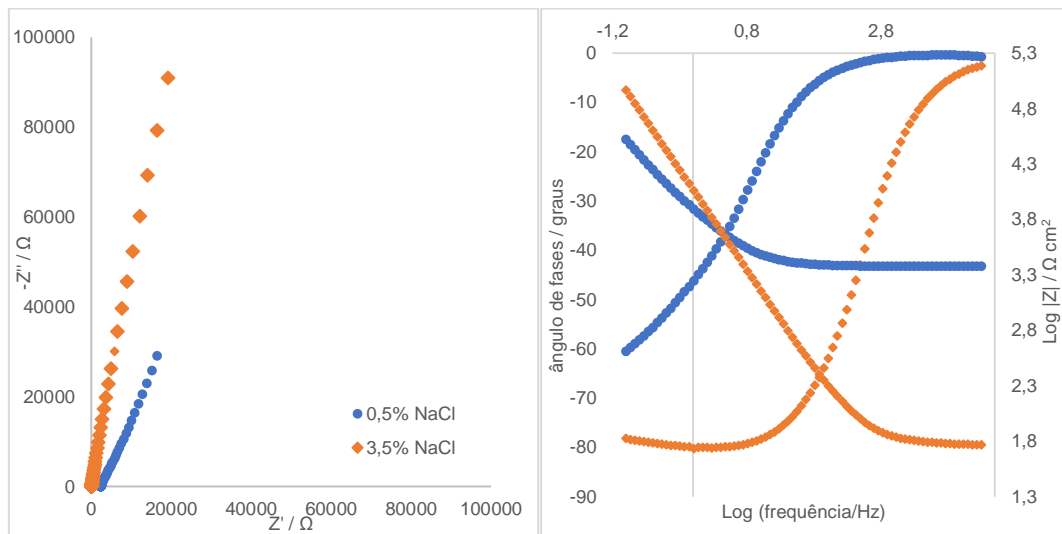


Figura 28.: Diagrama de Nyquist e Bode para os eletrólitos NaCl 0,5% e NaCl 3,5%.

Na tabela 8, estão apresentados os resultados obtidos dos ajustes numéricos dos dados dos diagramas representados da figura 25, sendo o circuito equivalente para ambos R(RQ).

Tabela 8: Resultados dos testes realizados para os eletrólitos NaCl 0,5% e NaCl 3,5%.

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
NaCl 0,5%	2399	16112	0,753	$3,41 \times 10^{-5}$
NaCl 3,5%	60,3	$5,11 \times 10^6$	0,894	$1,68 \times 10^{-5}$

Os resultados experimentais mostram um comportamento resistivo a altas frequências tal como no caso da amostra medida em NaCl 5%, no entanto o comportamento capacitativo no eletrólito NaCl 3,5% começa a frequências mais altas que no eletrólito NaCl 0,5%. Os resultados obtidos em NaCl 3,5% apresenta uma resistência de solução inferior comparativamente com o NaCl 0,5%, o contrário acontece com a resistência de transferência de carga que é muito superior. Comparando a capacidade NaCl 3,5% tem uma capacidade ligeiramente superior a NaCl 0,5%.

Outros testes também foram executados de modo a avaliar se os diferentes tratamentos superficiais, visto que o substrato antes de ser aplicado tinta normalmente é desengordurado e lixado. Para obter resultados que se possam assemelhar a esse tratamento foram realizados testes com o aço polido com a pasta de diamantes e alumina e polido com vários tipos de lixas (P2000, P1000 e P400) de modo a observar o efeito que os tratamentos à superfície pode causar nos resultados de impedância. Após cada tratamento da superfície formou-se um filme de pirrol, com o objetivo de avaliar se os diferentes tratamentos de superfícies vão alterar a aderência de um filme. Para facilitar foi escolhido eletrodepositar um filme de polipirrol. Na figura 29 estão apresentados os resultados dos vários tratamentos à superfície pela ordem: polido, lixa P2000, lixa P1000 e Lixa P400, e na figura 30 pela ordem polido com polipirrol, lixa 2000 com polipirrol, lixa 1000 com polipirrol e lixa 400 com polipirrol.



Figura 29: Diagramas de Nyquist e Bode para os diferentes tratamentos com lixas antes da aplicação do pirrol pela ordem seguinte polido, lixa 2000, lixa 1000 e lixa 400, em NaCl 5%.

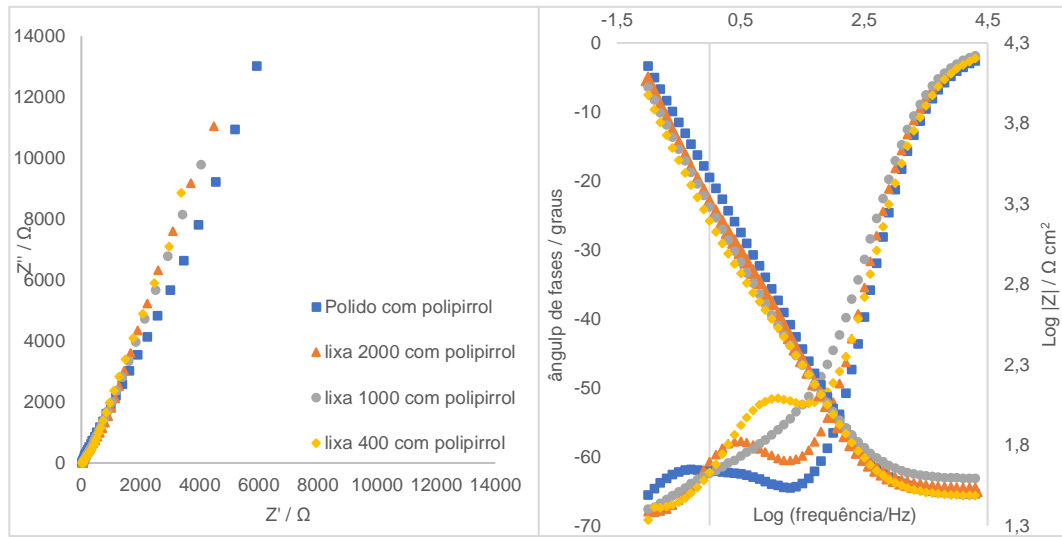


Figura 30.: Diagramas de Nyquist e Bode para os diferentes tratamentos com lixas antes da aplicação do pirrol pela ordem seguinte: Polido com polipirrol, Lixa 2000 com polipirrol, Lixa 1000 com polipirrol e Lixa 400 com polipirrol, em NaCl 5%.

Nas tabelas 9 e 10, estão apresentados os resultados obtidos dos ajustes numéricos dos diagramas apresentados nas figuras 29 e 30, sendo o circuito equivalente R(RQ).

Tabela 9.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados após os vários tratamentos à superfície sem Pirrol.

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
Polido	$29,9 \pm 0,14$	$1123 \pm 89,9$	$0,744 \pm 0,008$	$2,32 \times 10^{-5} \pm 1,08 \times 10^{-6}$
Lixa 2000	$32,3 \pm 4,00$	$1492 \pm 101,9$	$0,648 \pm 0,020$	$1,18 \times 10^{-4} \pm 8,14 \times 10^{-6}$
Lixa 1000	$37,4 \pm 0,12$	$2234 \pm 728,8$	$0,694 \pm 0,002$	$2,59 \times 10^{-4} \pm 1,06 \times 10^{-5}$
Lixa 400	$34,4 \pm 0,09$	$3918 \pm 592,5$	$0,836 \pm 0,013$	$7,43 \times 10^{-5} \pm 1,26 \times 10^{-6}$

Tabela 10.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados após os vários tratamentos à superfície com polipirrol.

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
Polido c/ polipirrol	$33,2 \pm 0,61$	$1905 \pm 351,8$	$0,772 \pm 0,005$	$5,95 \times 10^{-5} \pm 2,94 \times 10^{-6}$
Lixa 2000 c/ polipirrol	$32,9 \pm 0,09$	$3490 \pm 416,0$	$0,753 \pm 0,024$	$9,78 \times 10^{-5} \pm 1,58 \times 10^{-6}$
Lixa 1000 c/ polipirrol	$38,6 \pm 1,55$	$2671 \pm 224,7$	$0,720 \pm 0,002$	$1,31 \times 10^{-4} \pm 5,01 \times 10^{-5}$
Lixa 400 c/ polipirrol	$29,9 \pm 0,29$	$3398 \pm 469,8$	$0,698 \pm 0,024$	$1,68 \times 10^{-4} \pm 4,46 \times 10^{-5}$

Nos resultados com e sem polipirrol para as frequências altas o comportamento é resistivo e para as restantes frequências comportamento é capacitativo.

Nestes ensaios, a resistência à transferência de carga, R_{TC} , aumenta à medida que a rugosidade da lixa aumenta, isto pode dever-se à má limpeza à superfície da superfície com o tratamento da superfície seguinte e o filme de polipirrol não ser bem retirado, o que faz com que os restos de filme aumente a resistência a cada novo teste. Nos resultados com o polipirrol, é visível um crescimento de R_{TC} à medida que a rugosidade da lixa aumenta com a exceção do tratamento com lixa 1000 com polipirrol. Comparando o comportamento das amostras tratadas com as diferentes as lixas com e sem polipirrol, com a utilização do polipirrol aumenta a resistência à transferência de carga, no entanto na lixa 400 a resistência é ligeiramente menor com polipirrol, isto pode dever-se ao filme de pirrol não se ter formado devidamente ou por quanto mais rugosidade mais fundo os filmes de pirrol se formam e podem dar maior proteção. A capacidade vai diminuído ao longos dos tratamentos à superfície quando o aço está sem e com polipirrol com a exceção com o tratamento com a lixa 400 com e sem pirrol que aumenta ligeiramente.

Na figura 31 estão apresentados os resultados dos vários tratamentos à superfície pela ordem inversa: lixa 400, lixa 1000, lixa 2000, polido e na figura 32 pela ordem: lixa 400 com polipirrol, lixa 1000 lixa com polipirrol, lixa 2000 lixa polipirrol, polido com polipirrol, de modo a observar se a ordem que se trata a superfície tem influência na aderência e proteção do pirrol ao aço inoxidável.

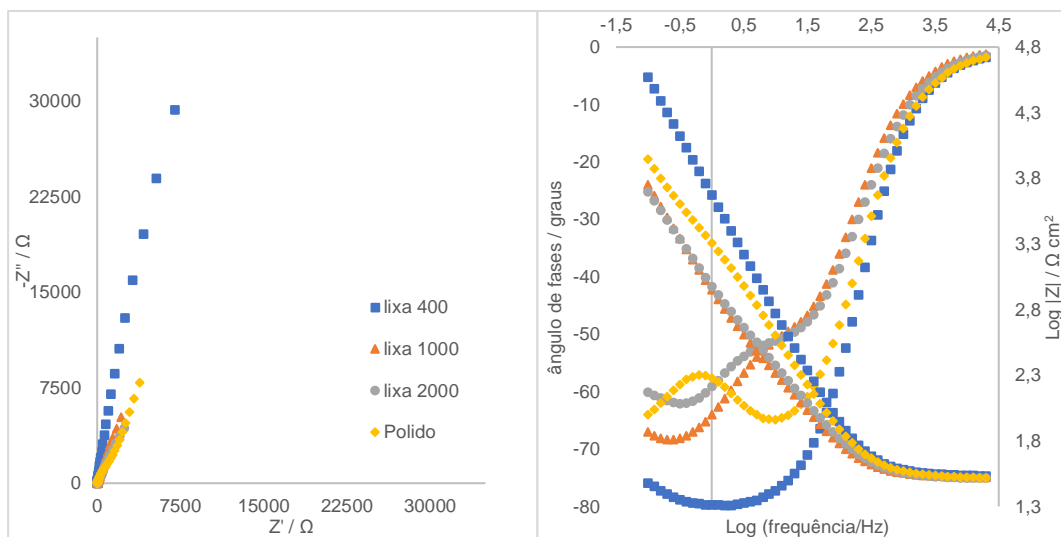


Figura 31: Diagramas de Nyquist e Bode para os diferentes tratamentos com o pirrol pela ordem seguinte: Lixa 400, Lixa 1000, Lixa 2000 e polido.

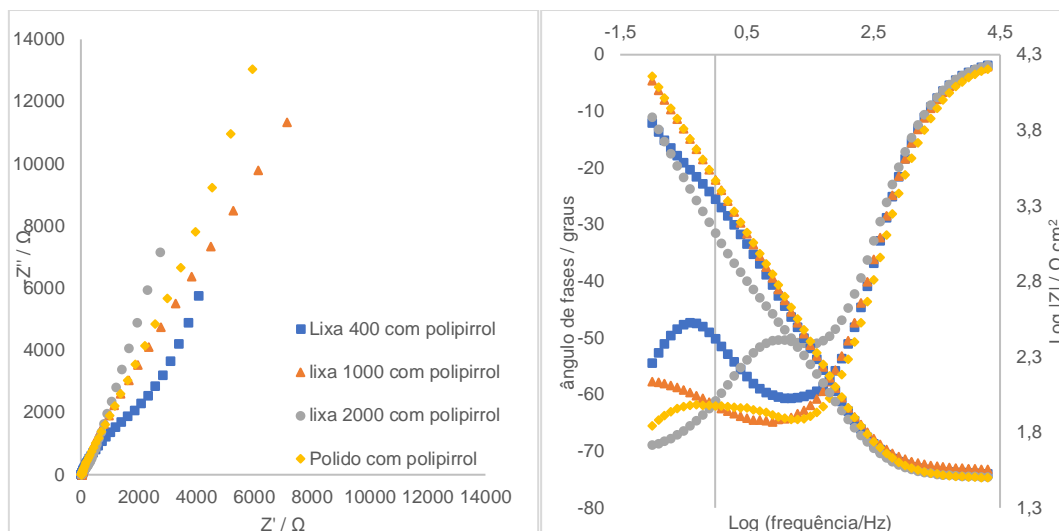


Figura 32.: Diagramas de Nyquist e Bode para os diferentes tratamentos com o pirrol pela ordem seguinte: Lixa 400 com polipirrol, Lixa 1000 com polipirrol, Lixa 2000 com polipirrol e polido com polipirrol.

Nas tabelas 11 e 12, estão apresentados os resultados obtidos dos ajustes numéricos dos diagramas, sendo o circuito equivalente R(RQ), com a exceção da lixa 400 e lixa 2000 que o circuito equivalente é RQ em série.

Tabela 11.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados após os vários tratamentos à superfície sem Pirrol.

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
Lixa 400	$34,4 \pm 0,05$	-	$0,902 \pm 0,005$	$4 \times 10^{-5} \pm 1,29 \times 10^{-5}$
Lixa 1000	$32,5 \pm 0,11$	$2778 \pm 229,1$	$0,703 \pm 0,002$	$3,00 \times 10^{-4} \pm 3,26 \times 10^{-6}$
Lixa 2000	$31,0 \pm 1,02$	-	$0,686 \pm 0,007$	$2,62 \times 10^{-4} \pm 7,95 \times 10^{-6}$
Polido	$31,5 \pm 0,95$	$1871 \pm 338,4$	$0,820 \pm 0,034$	$1,09 \times 10^{-4} \pm 1,98 \times 10^{-5}$

Tabela 12.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados após os vários tratamentos à superfície com Pirrol.

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
Lixa 400 c/ polipirrol	$32,9 \pm 0,04$	$1731 \pm 30,6$	$0,827 \pm 0,002$	$5,87 \times 10^{-5} \pm 3,08 \times 10^{-7}$
Lixa 1000 c/ polipirrol	$35,4 \pm 0,33$	$3239 \pm 606,1$	$0,811 \pm 0,012$	$6,13 \times 10^{-5} \pm 2,85 \times 10^{-6}$
Lixa 2000 c/ polipirrol	$30,8 \pm 0,01$	$7219,3 \pm 167,4$	$0,758 \pm 0,013$	$1,32 \times 10^{-4} \pm 1,04 \times 10^{-5}$
Polido c/ polipirrol	$35,4 \pm 1,25$	$4558 \pm 602,8$	$0,806 \pm 0,004$	$8,07 \times 10^{-5} \pm 3,86 \times 10^{-6}$

Nestes ensaios, mais uma vez, a altas frequências o comportamento é resistivo e a baixas frequência o comportamento é capacitativo. A R_{TC} vai aumentando à medida que a rugosidade diminui, tanto sem como com polipirrol, com a exceção da lixa 2000 com polipirrol que a resistência é muito elevada. Estes resultados são oposto aos anteriores e isto pode dever-se a começar com a lixa com mais rugosidade (que lixa mais profundamente) para a menor, faz com que não se retire devidamente os filmes de polipirrol do aço, com que faz com que exista uma maior resistência e por isso aumentar a cada tratamento. A capacidade vai diminuindo ao longo dos tratamentos da superfície com e sem polipirrol com a exceção do tratamento com a lixa 2000 com polipirrol que é superior às restantes.

As tintas foram aplicadas em vários substratos tais como alumínio e ferro de várias espessuras e deste modo, foram realizados testes aos materiais usados neste trabalho, chapa B e chapa C, e durante um mês de imersão com medições a 0 horas, 24 horas, 3 dias, 1 semana, 2 semanas e 1 mês. Na figura 33 estão representados os resultados obtidos com a chapa alumínio e na tabela 13 os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas, sendo o circuito equivalente R(RQ).

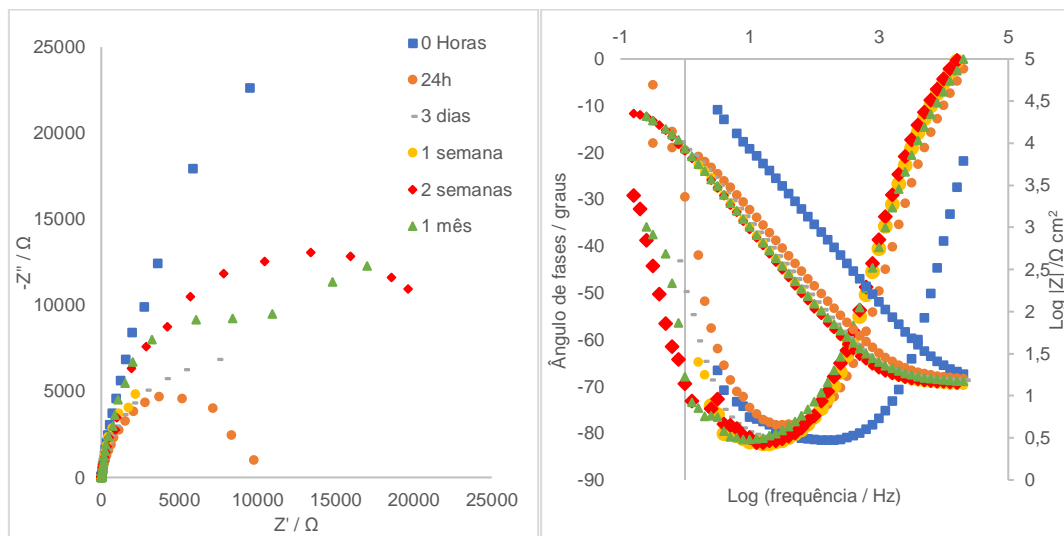


Figura 33.: Diagramas de Nyquist e Bode para a chapa B limpo para diversos tempos.

Tabela 13.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados ao longo do tempo na chapa B.

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
0 horas	$15,0 \pm 0,89$	$9,02 \times 10^4 \pm 1,35 \times 10^3$	$0,924 \pm 0,004$	$2,29 \times 10^{-6} \pm 1,26 \times 10^{-7}$
24 horas	$16,6 \pm 0,01$	$1,13 \times 10^4 \pm 3,79 \times 10^2$	$0,915 \pm 0,001$	$1,34 \times 10^{-5} \pm 6,20 \times 10^{-8}$
3 dias	$16,0 \pm 0,01$	$1,36 \times 10^4 \pm 5,65 \times 10^2$	$0,940 \pm 0,002$	$1,83 \times 10^{-5} \pm 2,19 \times 10^{-7}$
1 semana	$14,0 \pm 0,01$	$2,34 \times 10^4 \pm 4,60 \times 10^3$	$0,942 \pm 0,005$	$2,00 \times 10^{-5} \pm 6,54 \times 10^{-7}$
2 semanas	$14,3 \pm 0,01$	$1,61 \times 10^4 \pm 6,54 \times 10^2$	$0,959 \pm 0,001$	$1,95 \times 10^{-5} \pm 3,50 \times 10^{-8}$
1 mês	$15,7 \pm 0,02$	$1,54 \times 10^4 \pm 1,28 \times 10^3$	$0,915 \pm 0,001$	$2,17 \times 10^{-5} \pm 2,18 \times 10^{-7}$

Na figura 34, estão representados os resultados obtidos da Chapa C e na tabela 14 os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas da figura 34, sendo o circuito equivalente R(RQ).

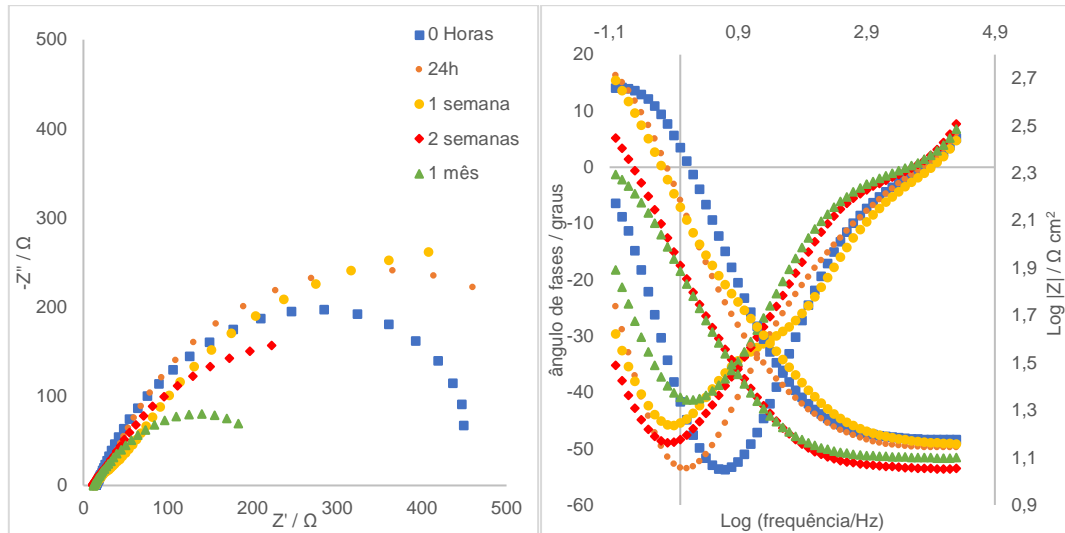


Figura 34.: Diagrama de Nyquist para a chapa C limpo para diversos tempos

Tabela 14.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados ao longo do tempo da chapa C

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
0 horas	$12,8 \pm 2,62$	$346,5 \pm 78,0$	$0,746 \pm 0,069$	$4,24 \times 10^{-3} \pm 3,03 \times 10^{-2}$
24 horas	$13,8 \pm 0,01$	$662,2 \pm 34,5$	$0,844 \pm 0,0003$	$1,44 \times 10^{-3} \pm 1,02 \times 10^{-6}$
1 semana	$14,1 \pm 0,16$	$835,3 \pm 13,6$	$0,844 \pm 0,048$	$2,18 \times 10^{-3} \pm 3,00 \times 10^{-4}$
2 semanas	$11,3 \pm 0,06$	$569,0 \pm 20,6$	$0,795 \pm 0,007$	$3,55 \times 10^{-3} \pm 4,2 \times 10^{-6}$
1 mês	$12,5 \pm 0,02$	$231,7 \pm 12,9$	$0,802 \pm 0,010$	$3,55 \times 10^{-3} \pm 2,44 \times 10^{-5}$

Comos os resultados da chapa C e D, ambas de ferro, são muito similares, os resultados da chapa D encontram-se no anexo 3.

Para todos os substratos a resistência de solução, R_s , rondou os 11 a 16 Ω , a resistência à transferência de carga, R_{TC} , foi muito superior no alumínio (chapa B) já na chapa C (ferro) não ultrapassou os 550 Ω . A capacidade é muito superior no ferro do que no alumínio.

No alumínio (chapa B), a resistência à transferência de carga diminui nos tempos 0 horas até 3 dias, ao fim de 1 semana ganha resistência, visto que o R_p aumenta, mas volta a diminuir até o final, no entanto os valores de R_{TC} são superiores aos obtidos ao fim de 24 horas e 3 dias. Os valores de R_s variam pouco, entre 14 e 17 Ω e os valores de CPE variam pouco. No ferro (chapa C), os valores de R_{TC} sobe desde o início até

uma semana, existe um ganho gradual até esse ponto, após duas semanas os valores descem, mas com valores de resistência ainda altos comparado com o inicialmente obtidos, sendo os resultados obtidos ao fim de 1 mês os mais baixos. A resistência da solução varia entre os 11 e 14 Ω e os valores CPE varia um pouco, ao fim de 24 horas diminui consideravelmente.

A chapa B e C apresentam um comportamento resistivo a altas frequências e um comportamento capacitativo nas restantes frequências, com a exceção dos tempos 0 horas e 1 mês que entre 0,01 Hz e 10 Hz apresentam comportamento resistivo.

5.1.2 Caracterização das superfícies com AFM

A caraterização das superfícies foi realizado com microscópio de força atômica (AFM) utilizando o método “*tapping*”, obtemos o estado das superfícies para os diferentes tratamentos das superfícies (polimento, lixa 2000, 1000 e 400 com e sem polipirrol). As imagens de AFM desses tratamentos estão representados na figura 35 e

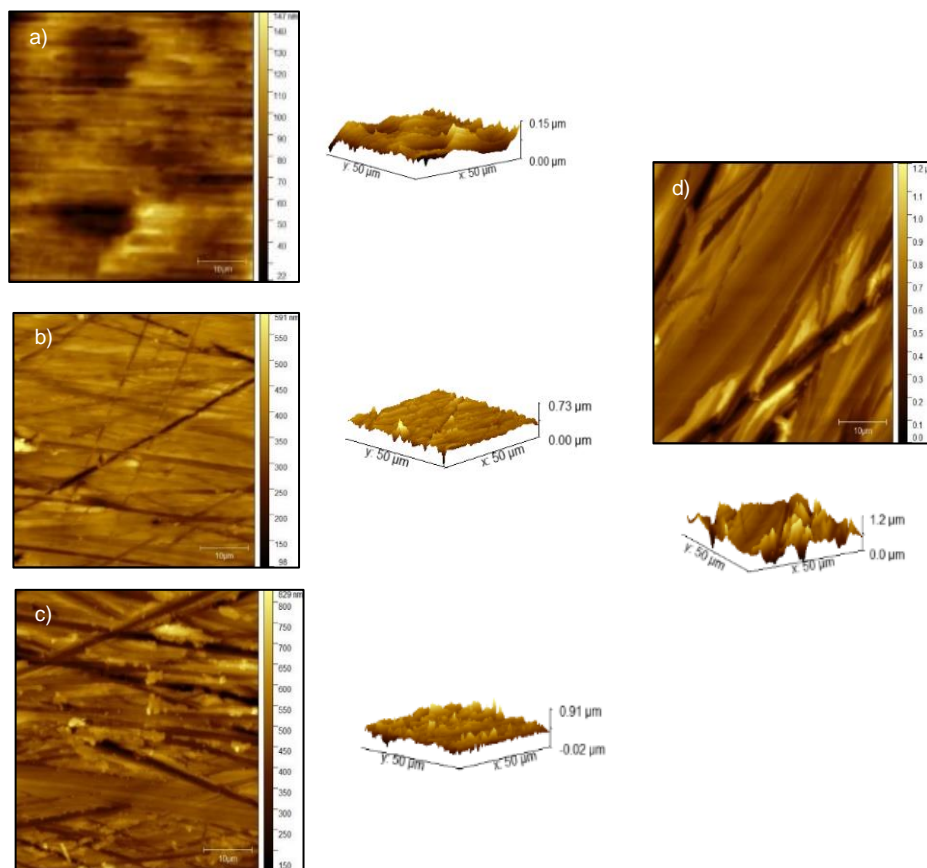


Figura 35.: Imagens de AFM, a) Polido, b) Lixa 2000, c) Lixa 1000 e d) Lixa 400.

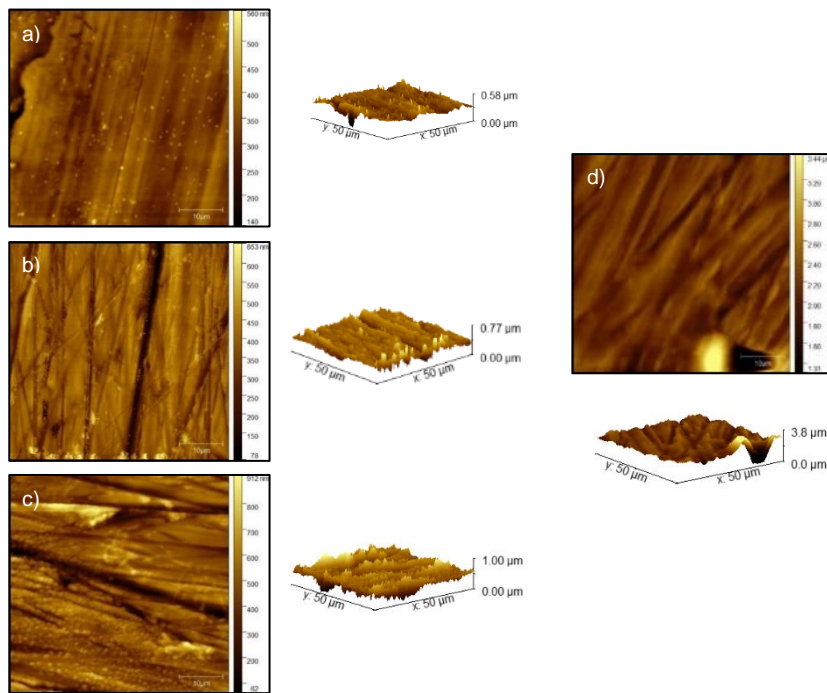


Figura 36.: Imagens de AFM, a) Polido com polipirrol, b) Lixa 2000 com polipirrol, c) Lixa 1000 com polipirrol, e d) Lixa 400 com polipirrol.

As imagens foram analisadas utilizando o programa Gwyddion e retirados os dados de RMS (Root mean square). Na tabela 15, estão representados os valores médios e a RMS da rugosidade para cada superfície, referentes às figuras 35 e 36.

Tabela 15.: Valores médios e a RMS da rugosidade da superfície após os tratamentos à superfície com e sem pirrol.

	Rugosidade	
	RMS (Sq) / nm	Mean (Sa) / nm
Aço / Limpo	16,98	12,91
Aço / Limpo c/ polipirrol	48,96	37,3
Aço / Lixa 2000	44,11	32,01
Aço / Lixa 2000 c/ polipirrol	65,29	45,62
Aço / Lixa 1000	83,66	61,61
Aço / Lixa 1000 c/ polipirrol	114,8	84,1
Aço / Lixa 400	156,7	113,6
Aço / Lixa 400 c/ polipirrol	294,1	164,9

A rugosidade, como era de esperar, vai aumentando à medida que o tamanho do grão da lixa aumenta ou com a diminuição do número de grãos por centímetro quadrado, que é usado como número da lixa. Comparando a chapa de aço com e sem pirrol, com pirrol a rugosidade aumenta uma vez que existe a formação de filmes, que vão amplificar o resultado obtido.

Nas imagens de AFM, ilustradas nas figuras 37 e 38, foi realizado o tratamento pela ordem inversa, isto é, da lixa 400 até o polimento, de modo a observar se tem efeito na rugosidade a ordem.

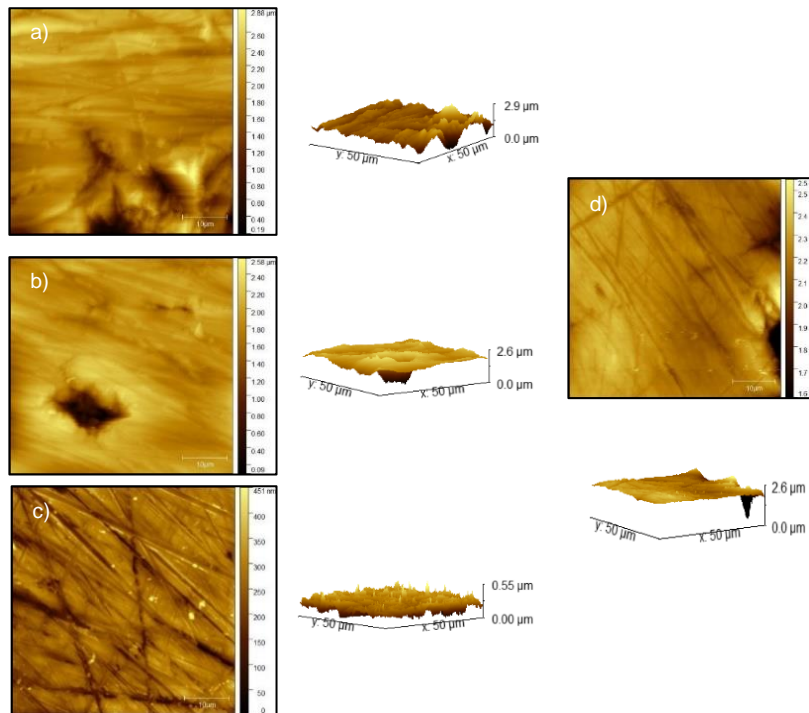


Figura 37.: Imagens de AFM, a) Lixa 400; b) Lixa 1000, c) Lixa 2000 e d) Polido.

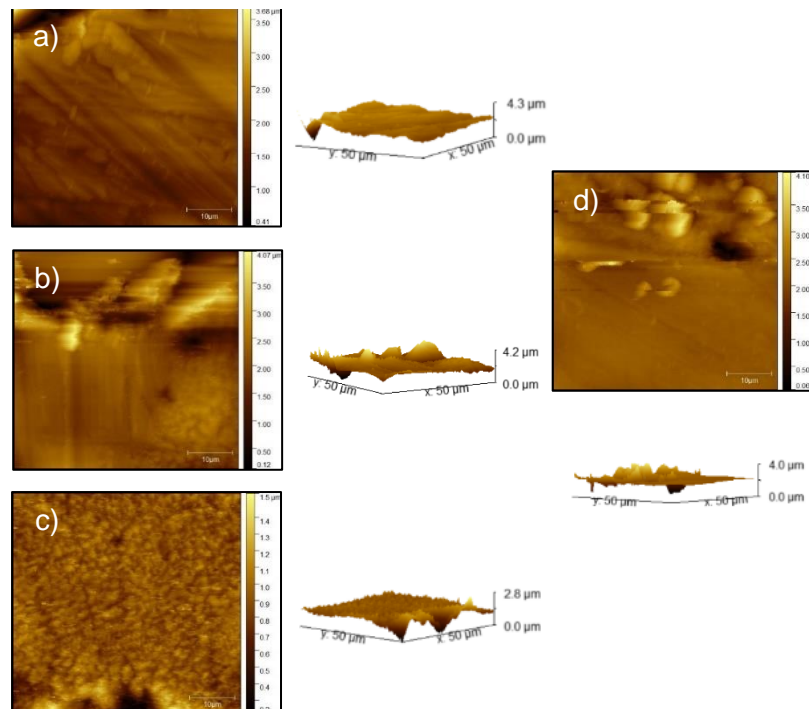


Figura 38.: Imagens de AFM, a) Lixa 400 com Polipirrol; b) Lixa 1000 com Polipirrol, c) Lixa 2000 com Polipirrol e d) Polido com Polipirrol.

Na tabela 16, estão representados os valores médios e a RMS da rugosidade para cada superfície, referentes às figuras 37 e 38.

Tabela 16.: Valores médios e a RMS da rugosidade da superfície após os tratamentos à superfície inverso com e sem pirrol.

	Rugosidade	
	RMS (Sq) / nm	Mean (Sa) / nm
Aço / Lixa 400	272,7	183,6
Aço / Lixa 400 c/ Pirrol	282,6	217,5
Aço / Lixa 1000	355,6	251,8
Aço / Lixa 1000 c/ Pirrol	483,1	348,8
Aço / Lixa 2000	45,54	33,9
Aço / Lixa 2000 c/ Pirrol	198,5	127,1
Aço / Lixa Polido	136,5	85
Aço / Polido c/ Pirrol	336,4	201,3

Quando é realizado o inverso as rugosidades tornam-se irregulares, no tratamento de superfície com a lixa 400 para a lixa 1000 sem pirrol a rugosidade aumenta e no tratamento com a lixa 1000 para a lixa 2000 diminui e aumenta novamente para a chapa quando polida, ou seja, ordem de tratamento tem influência na rugosidade do aço que podem influenciar nos testes. Comparativamente ao aço com e sem pirrol, a rugosidade aumenta sempre com o pirrol pelo facto que existe formação de filmes de pirrol.

5.2 Estudos de Impedância Eletroquímica das Tintas

Neste ponto, serão apresentados e discutidos os resultados, variando o tipo de substrato (alumínio e ferro), os tipos de pigmentos, o tipo de resina e a concentração do pigmento.

5.2.1 Influência do tipo de resina

A fim de comparar o comportamento das resinas nas tintas, fabricaram-se tintas segundo formulações recomendadas pelos fabricantes e efetuou-se a caracterização das amostras por impedância eletroquímica. Nas figuras 39 e 40 apresentam-se os diagramas de Nyquist obtidos para os dois tipos de resina estudados ao longo do tempo nos substratos de alumínio e ferro (chapa B e C), respetivamente, ambas as tintas contendo o pigmento CMP.

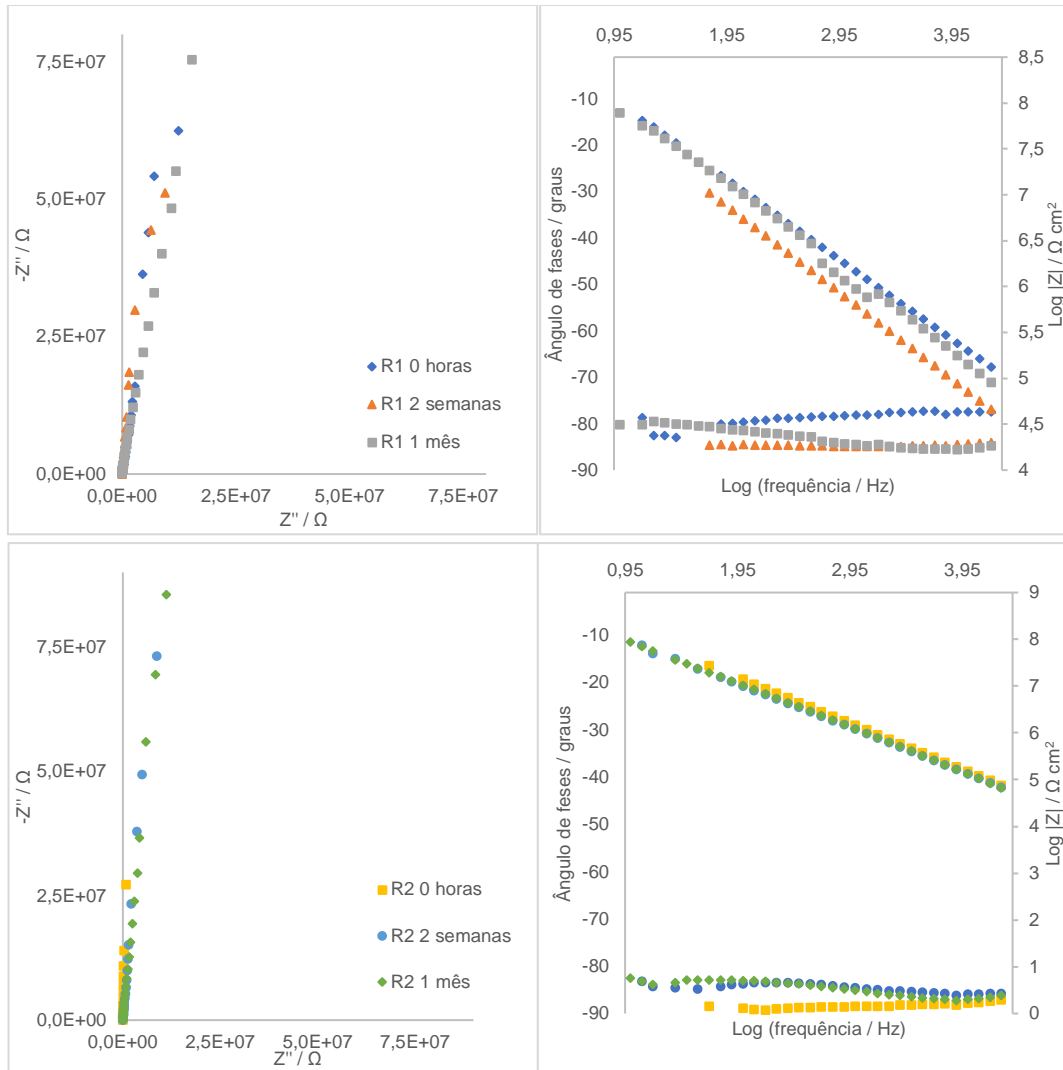


Figura 39.: Diagramas de Nyquist e bode do pigmento CMP para a) Resina 1 e b) Resina 2, para os tempos 0 horas, 2 semanas e 1 mês de emersão na chapa B.

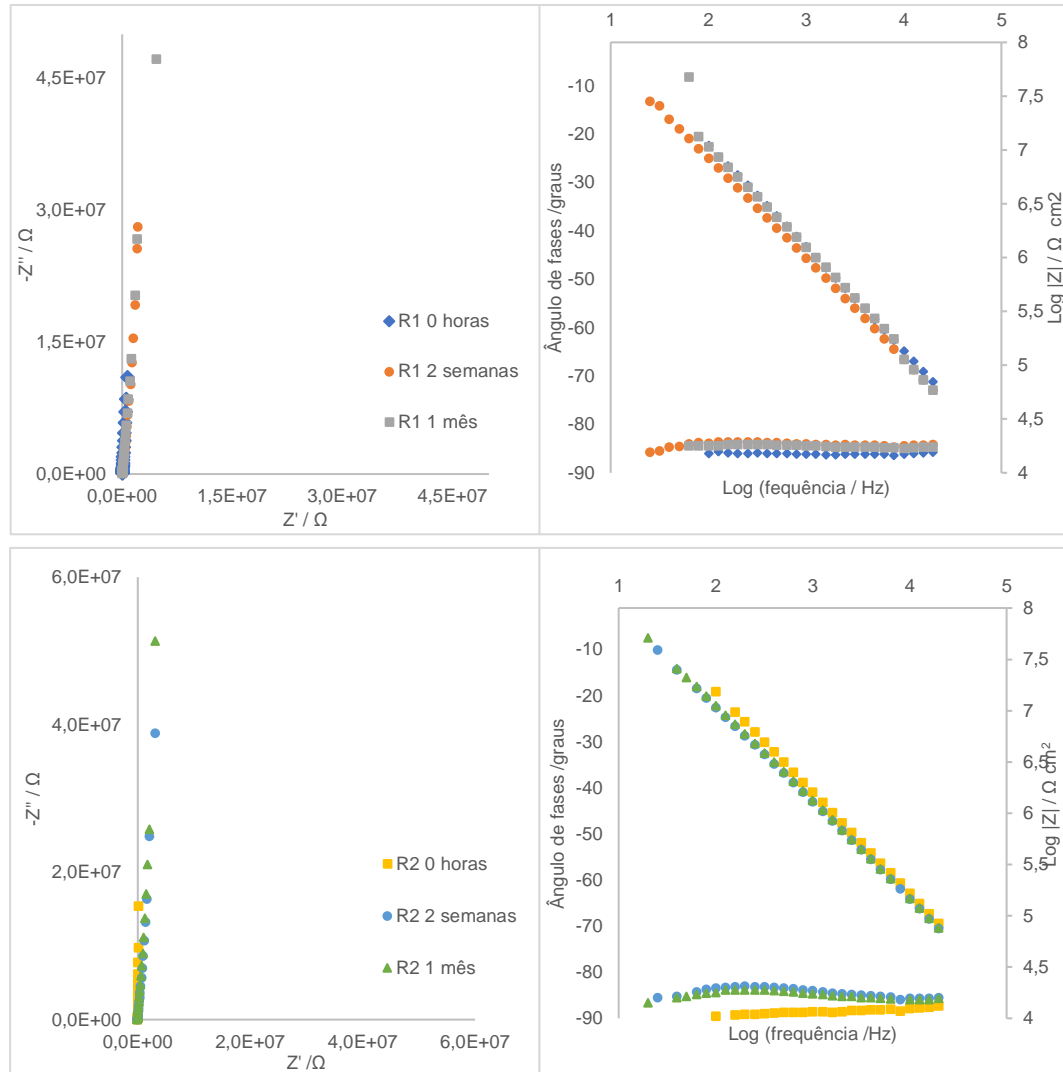


Figura 40.: Diagramas de Nyquist e Bode do pigmento CMP para a) Resina 1 e b) Resina 2, para os tempos 0 horas, 2 semanas e 1 mês de emersão na chapa C.

Na tabela 17, estão apresentados os valores de OCP às 0 horas e ao fim de 1 mês para o pigmento CMP na resina 1 e na resina 2, para a chapa B e C.

Tabela 17.: Valores de OCP para o pigmento CMP para a Resina 1 e 2 na chapa B e C.

Resinas	Tempo	OCP / V
1 – Chapa B (alumínio)	0 horas	0,419
	1 mês	0,173
2 – Chapa B (alumínio)	0 horas	2,223
	1 mês	0,264
1 – Chapa C (ferro)	0 horas	-0,175
	1 mês	-0,359
2 – Chapa C (ferro)	0 horas	0,894
	1 mês	0,137

Em ambas as resinas nos dois substratos o OCP torna-se menos positivo, a chapa C com a resina 1, é a única que apresenta OCP negativo.

Na tabela 18, estão ilustrados os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas das figuras 39 e 40, utilizando o circuito equivalente R(RQ) para resina 1 nas chapas B e C.

Tabela 18.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para o pigmento CMP para as 2 resinas nas chapas B e C em função do tempo imerso em NaCl 5%.

CMP	Tempo	R _{resina} / Ω	CPE	
			n	Y ₀ / F.s ⁿ⁻¹
Chapa B Resina 1	0 horas	1,17 x 10 ⁷ ± 3,03 x 10 ⁶	0,975 ± 0,006	1,16 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,17 x 10 ⁻¹¹
	2 semanas	1,68 x 10 ⁷ ± 4,70 x 10 ⁶	0,938 ± 0,0001	2,55 x 10 ⁻¹⁰ ± 9,31 x 10 ⁻¹⁴
	1 mês	1,49 x 10 ⁷ ± 2,34 x 10 ⁶	0,939 ± 0,0003	2,51 x 10 ⁻¹⁰ ± 8,74 x 10 ⁻¹³
Chapa C Resina 1	0 horas	8,06 x 10 ⁷ ± 5,94 x 10 ⁶	0,964 ± 0,001	1,89 x 10 ⁻¹⁰ ± 9,81 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	1,64 x 10 ⁷ ± 2,63 x 10 ⁶	0,941 ± 0,0003	2,75 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,46 x 10 ⁻¹³
	1 mês	2,81 x 10 ⁷ ± 1,70 x 10 ⁶	0,951 ± 0,002	2,56 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,62 x 10 ⁻¹²
Chapa B Resina 2	0 horas	-	0,984 ± 0,0002	1,27 x 10 ⁻¹⁰ ± 5,37 x 10 ⁻¹⁴
	2 semanas	2,44 x 10 ⁷ ± 3,66 x 10 ⁶	0,944 ± 0,001	1,81 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,80 x 10 ⁻¹²
	1 mês	2,96 x 10 ⁷ ± 3,70 x 10 ⁶	0,955 ± 0,0002	1,97 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,23 x 10 ⁻¹³
Chapa C Resina 2	0 horas	-	0,986 ± 1,44 x 10 ⁻⁵	1,12 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,69 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	4,84 x 10 ⁷ ± 2,19 x 10 ⁶	0,936 ± 0,0003	2,19 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,1 x 10 ⁻¹²
	1 mês	1,71 x 10 ⁷ ± 1,21 x 10 ¹³	0,941 ± 3,65 x 10 ⁻⁵	2,00 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,21 x 10 ⁻¹³

Observa-se um comportamento capacitivo ao longo de todas as frequências em ambas resinas e substratos. Em ambos os substratos a resina 2 é aquela que a 0 horas apresenta maior valores de resistência e a resina 1 a que apresenta os menores valores ao fim de um mês, no entanto, nas chapas B, é mais visível a distinção das duas resinas, sendo na resina 2 os valores mais altos que na resina 1 (R2 0h > R2 1 mês > R2 2 semanas > R1 1 mês > R1 0 horas > R1 2 semanas). Nas chapas C, os valores de impedância são maiores inicialmente para ambas as resinas e os restantes com valores semelhantes (R2 0h > R1 0h > R2 2 semanas ~ R2 1 mês ~ R1 1 mês ~ R1 2 semanas). Estes resultados foram semelhantes para todos os pigmentos, a resina 2 exibe sempre resultados de impedância mais altos que a resina 1.

5.2.2 Influência dos pigmentos anticorrosivos

De modo a comparar a influência dos pigmentos anticorrosivos nas tintas, produziram-se tintas com a mesma formulação para todos os pigmentos em estudo. Nas figuras 41 e 42 estão representados os resultados obtidos no estudo do efeito dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo na resina 1, das chapas B e C.

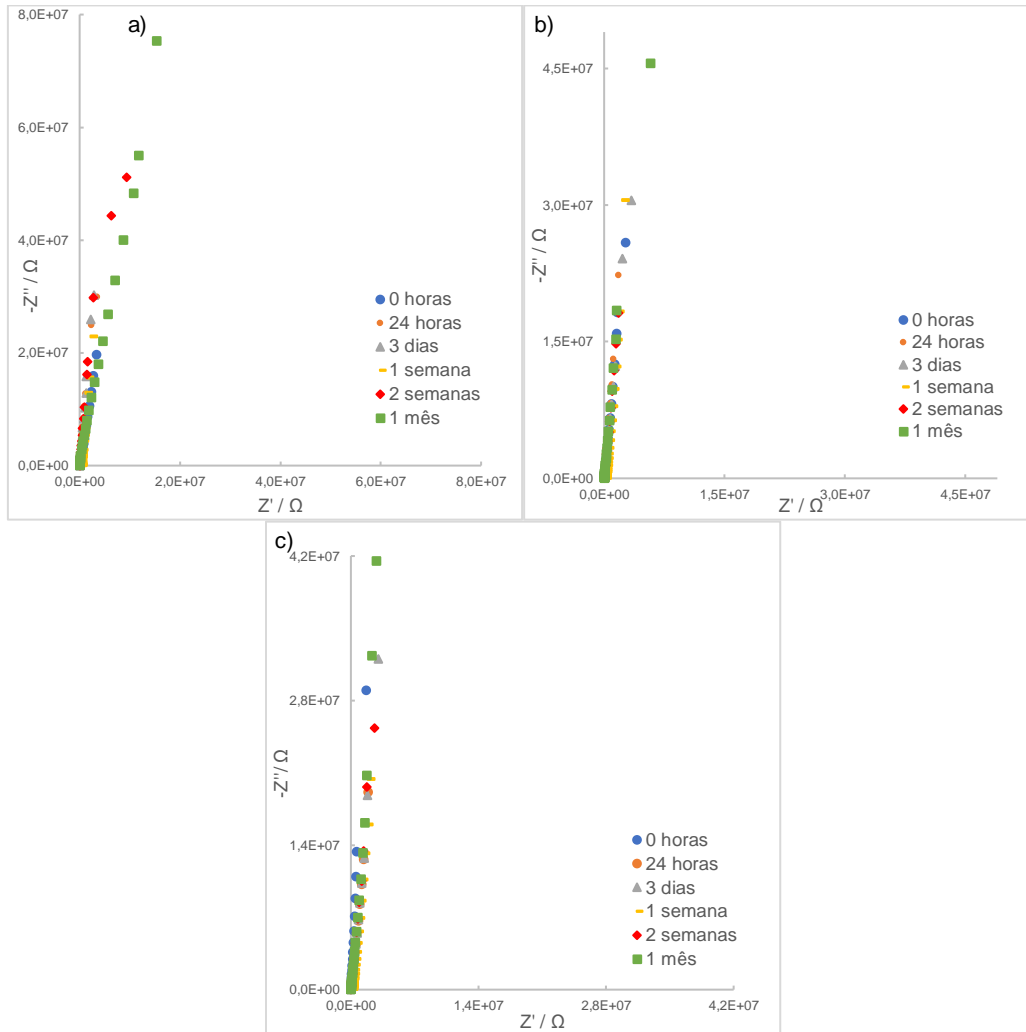


Figura 41.: Diagramas de Nyquist dos pigmentos a) CMP, b) Crômio (VI) e c) FCSH da chapa B ao longo do tempo na resina 1.

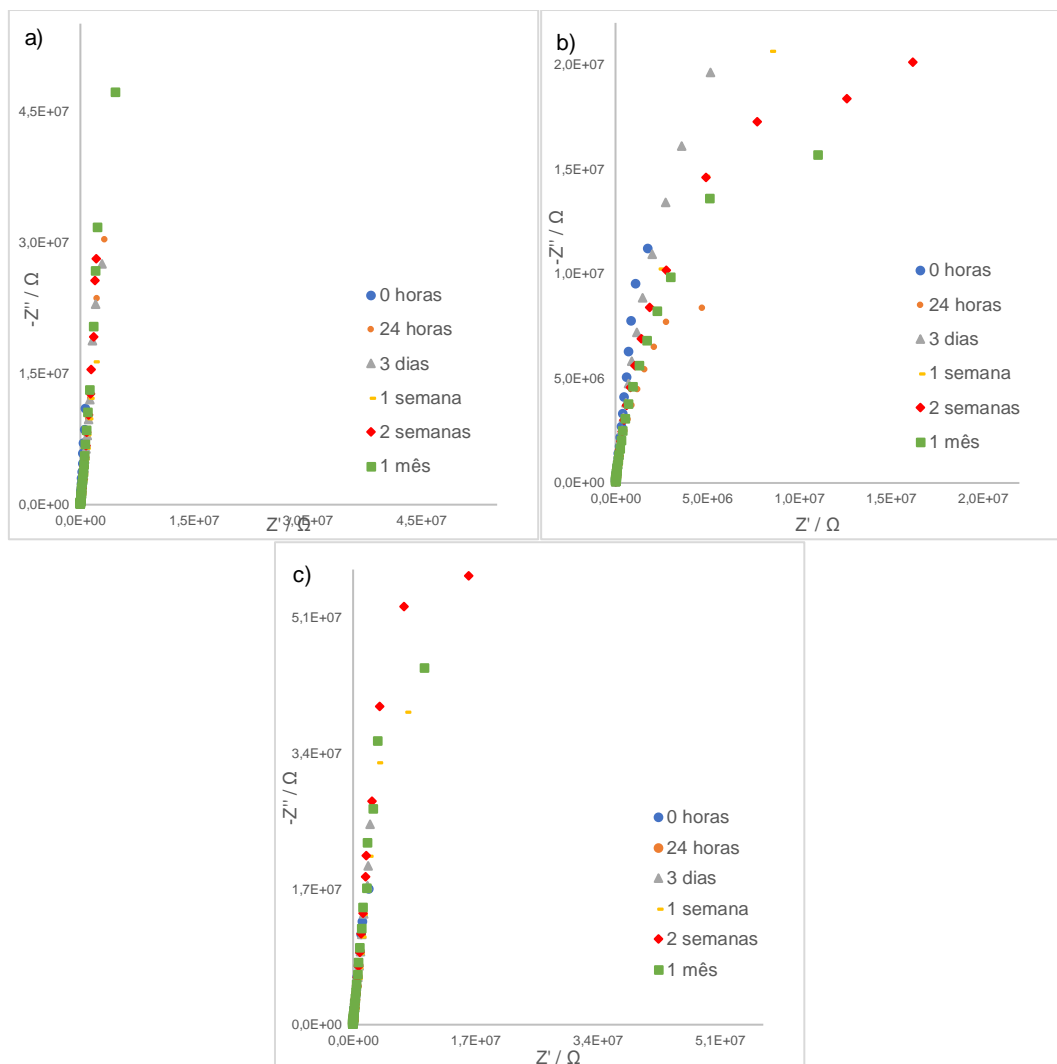


Figura 42.: Diagramas de Nyquist dos pigmentos a) CMP, b) Crómio (VI) e c) FCSH da chapa C ao longo do tempo na resina 1.

Na chapa B, a tinta que contém o pigmento CMP, ao fim de 3 dias tem um aumento de resistência que ultrapassa a resistência às 0 horas, este aumento durou até às 2 semanas, mas no fim, 1 mês, a resistência diminui já se tinha perdido. Quando se usa Crómio (VI) como pigmento, os valores de impedância mostram-se constantes, sem muita modificação ao longo do tempo. E por fim no FCSH, a partir das 0 horas os valores de resistência diminui, no entanto ao fim de 1 semana existem um aumento que prevalece até o fim, mas esse aumento não supera os valores resistência inicial (0 horas).

Na chapa C, a tinta contendo o pigmento CMP, obtêm-se valores de impedância que diminuem numa fase inicial e ao fim de uma semana os valores vão aumentando aos poucos, ou seja, alguma resistência é criada. A tinta que contém o pigmento Crómio (VI), os valores de impedância aumentam ao fim de 24 horas, não superando a resistência inicial, esta vai diminuindo gradualmente, mas com valores de impedância

maiores que ao tempo 24 horas. Por último, o pigmento FCSH ao fim de duas semanas resistência aumenta, no entanto, os valores mantêm-se constantes nos restantes tempos.

Comparando os substratos com o mesmo pigmento observa-se que têm valores de impedância mais altos na chapa B que na chapa C, isso já era esperado pois o próprio alumínio (chapa B) nos testes preliminares apresentava valores maiores.

Na figura 43, estão representados os diagramas de Nyquist das tintas com os pigmentos anticorrosivos usados, às 0 horas, 2 semanas e 1 mês, na resina 1 da chapa B. (Restantes resultados no anexo 1)

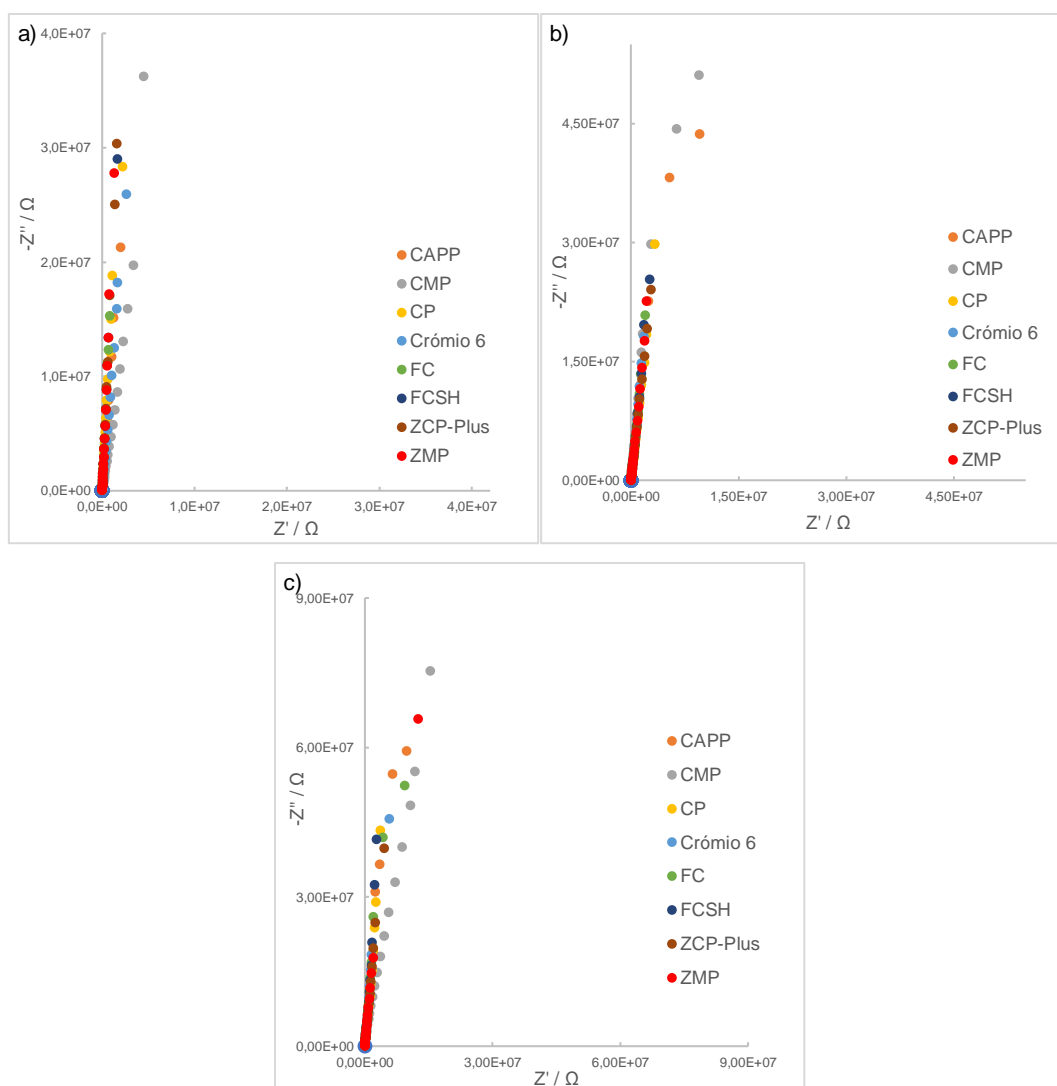


Figura 43: Diagrama de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 1 aplicado na chapa B.

Na tabela 19, estão ilustrados os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas de impedância da figura 43.

Tabela 19.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para a resina 1 na chapa B em função do tempo imerso em NaCl 5%.

Resina 1 – Chapa B				
Pigmento	Tempo	R _{Tinta} / Ω	CPE _{Tinta}	
			n	Y ₀ / F.sn ⁻¹
CAPP	0 horas	2,34 x 10 ⁷ ± 6,84 x 10 ⁶	0,950 ± 8,4 x 10 ⁻⁵	2,30 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,08 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	1,49 x 10 ⁷ ± 2,33 x 10 ⁶	0,938 ± 0,0002	2,91 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,53 x 10 ⁻¹³
	1 mês	1,49 x 10 ⁷ ± 6,57 x 10 ⁵	0,941 ± 0,0006	2,80 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,65 x 10 ⁻¹²
CMP	0 horas	1,17 x 10 ⁷ ± 3,03 x 10 ⁶	0,975 ± 0,006	1,16 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,17 x 10 ⁻¹¹
	2 semanas	1,68 x 10 ⁷ ± 4,70 x 10 ⁶	0,938 ± 0,0001	2,55 x 10 ⁻¹⁰ ± 9,31 x 10 ⁻¹⁴
	1 mês	1,49 x 10 ⁷ ± 2,34 x 10 ⁶	0,939 ± 0,0003	2,51 x 10 ⁻¹⁰ ± 8,74 x 10 ⁻¹³
CP	0 horas	1,75 x 10 ⁷ ± 6,92 x 10 ⁶	0,966 ± 0,0003	1,98 x 10 ⁻¹⁰ ± 4,08 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	6,47 x 10 ⁶ ± 2,60 x 10 ⁶	0,938 ± 0,0004	3,56 x 10 ⁻¹⁰ ± 7,25 x 10 ⁻¹³
	1 mês	7,14 x 10 ⁶ ± 2,26 x 10 ⁵	0,942 ± 0,0004	3,41 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,05 x 10 ⁻¹²
Crómio (VI)	0 horas	1,1 x 10 ⁷ ± 6,92 x 10 ⁵	0,940 ± 4,26 x 10 ⁻⁵	2,79 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,16 x 10 ⁻¹²
	2 semanas	1,65 x 10 ⁷ ± 3,40 x 10 ⁷	0,941 ± 0,0003	2,92 x 10 ⁻¹⁰ ± 6,88 x 10 ⁻¹³
	1 mês	1,95 x 10 ⁷ ± 9,37 x 10 ⁶	0,944 ± 5,48 x 10 ⁻⁵	2,84 x 10 ⁻¹⁰ ± 4,38 x 10 ⁻¹³
FC	0 horas	3,21 x 10 ⁷ ± 3,79 x 10 ⁶	0,967 ± 9,55 x 10 ⁻⁷	1,40 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,05 x 10 ⁻¹²
	2 semanas	1,16 x 10 ⁷ ± 2,59 x 10 ⁶	0,940 ± 0,001	2,57 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,41 x 10 ⁻¹²
	1 mês	1,55 x 10 ⁷ ± 2,97 x 10 ⁶	0,944 ± 0,0004	2,46 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,90 x 10 ⁻¹³
FCSH	0 horas	1,66 x 10 ⁷ ± 1,17 x 10 ⁷	0,973 ± 0,001	1,36 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,03 x 10 ⁻¹²
	2 semanas	1,66 x 10 ⁷ ± 1,32 x 10 ⁶	0,938 ± 0,001	2,71 x 10 ⁻¹⁰ ± 7,00 x 10 ⁻¹³
	1 mês	1,94 x 10 ⁷ ± 2,59 x 10 ⁷	0,940 ± 0,0003	2,62 x 10 ⁻¹⁰ ± 4,26 x 10 ⁻¹³
ZCP-Plus	0 horas	1,86 x 10 ⁷ ± 3,56 x 10 ⁶	0,971 ± 0,0001	1,34 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,64 x 10 ⁻¹²
	2 semanas	1,13 x 10 ⁷ ± 7,00 x 10 ⁶	0,938 ± 2,57 x 10 ⁻⁵	2,75 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,39 x 10 ⁻¹³
	1 mês	1,71 x 10 ⁷ ± 4,11 x 10 ⁵	0,938 ± 0,0008	2,71 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,05 x 10 ⁻¹²
ZMP	0 horas	1,65 x 10 ⁷ ± 2,36 x 10 ⁷	0,973 ± 0,0007	1,68 x 10 ⁻¹⁰ ± 5,48 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	6,37 x 10 ⁷ ± 3,72 x 10 ⁶	0,991 ± 0,002	3,88 x 10 ⁻¹¹ ± 6,38 x 10 ⁻¹³
	1 mês	1,82 x 10 ⁷ ± 6,97 x 10 ⁶	0,945 ± 0,004	2,85 x 10 ⁻¹⁰ ± 9,00 x 10 ⁻¹²

Observando os diagramas as características não se alteram muito ao longo do tempo, nem entre si. Mais detalhadamente, o pigmento com menor resistência inicialmente é o Crómio (VI), ao fim de 2 semanas o CP e por fim no final é novamente o pigmento CP, sendo a diferença cada vez mais significativa. As melhores tintas

inicialmente são as que contêm os pigmentos CAPP, ZCP-Plus e FC, ao fim de 2 duas semanas as que contêm os pigmentos CMP, FCSH e ZMP e no final as que contêm os pigmentos FCSH e crómio (VI). Mais uma vez houve oscilação dos pigmentos com maiores resistências, tendo o crómio (VI) neste caso ganho resistência ao fim de duas semanas e continuou até o final.

Na figura 44, estão representados os diagramas de Nyquist das tintas com os pigmentos anticorrosivos usados às 0 horas, 2 semanas e 1 mês, na resina 1 na chapa C. (Restantes resultados no anexo 1)

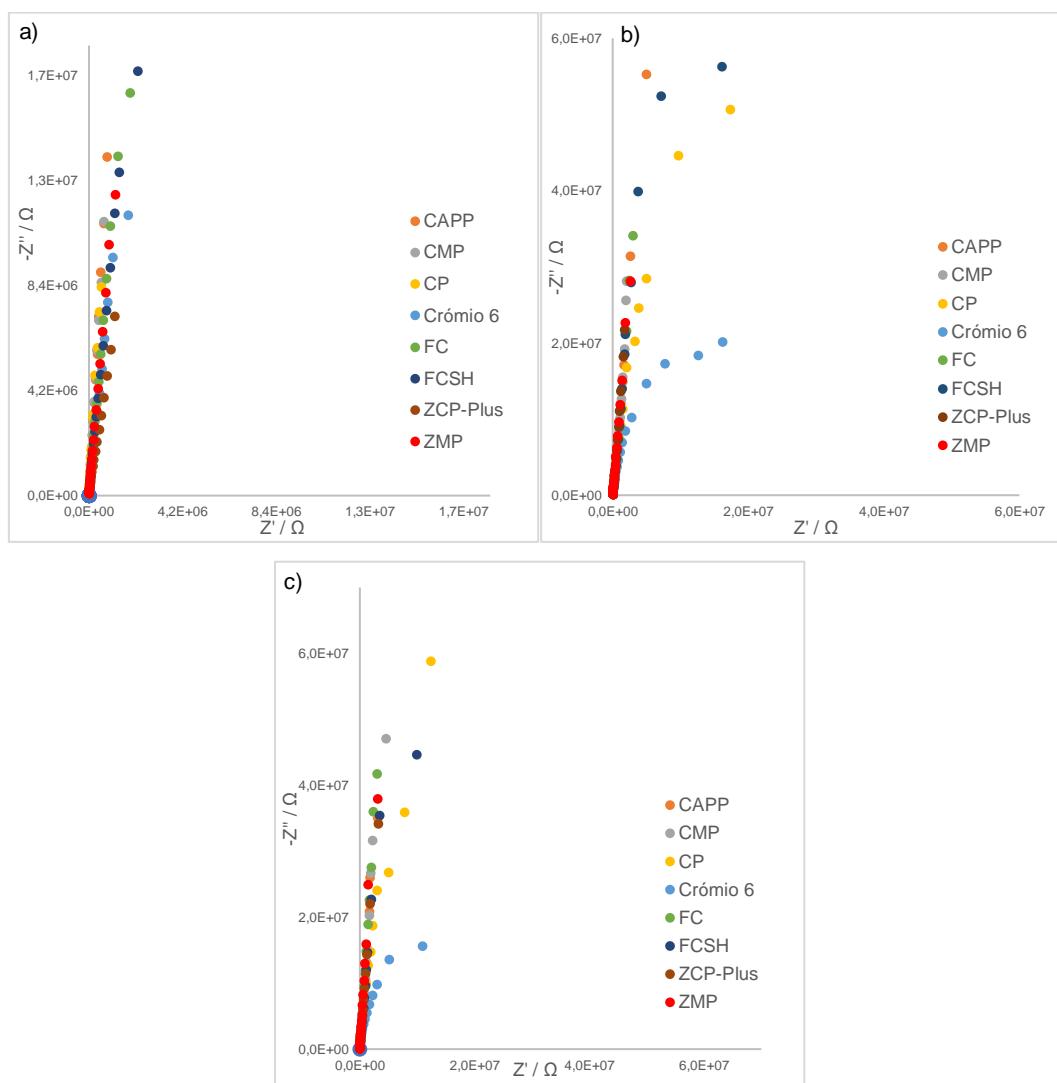


Figura 44.: Diagrama de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 1 aplicado na chapa C.

Na tabela 20, estão ilustrados os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas de impedância da figura 44.

Tabela 20.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para a resina 1 na chapa C em função do tempo imerso em NaCl 5%.

Pigmento	Tempo	R_{Tinta} / Ω	CPE_{Tinta}	
			n	$Y_0 / F.s^{n-1}$
CAPP	0 horas	$3,26 \times 10^7 \pm 4,61 \times 10^6$	$0,968 \pm 0,002$	$1,39 \times 10^{-10} \pm 2,07 \times 10^{-12}$
	2 semanas	$1,63 \times 10^7 \pm 1,48 \times 10^6$	$0,948 \pm 0,0003$	$2,25 \times 10^{-10} \pm 1,11 \times 10^{-12}$
	1 mês	$2,81 \times 10^7 \pm 5,24 \times 10^6$	$0,951 \pm 0,0003$	$2,07 \times 10^{-10} \pm 3,82 \times 10^{-13}$
CMP	0 horas	$8,06 \times 10^7 \pm 5,94 \times 10^6$	$0,964 \pm 0,001$	$1,89 \times 10^{-10} \pm 9,81 \times 10^{-13}$
	2 semanas	$1,64 \times 10^7 \pm 2,63 \times 10^6$	$0,941 \pm 0,0003$	$2,75 \times 10^{-10} \pm 1,46 \times 10^{-13}$
	1 mês	$2,81 \times 10^7 \pm 1,70 \times 10^6$	$0,951 \pm 0,002$	$2,56 \times 10^{-10} \pm 3,62 \times 10^{-12}$
CP	0 horas	$5,68 \times 10^7 \pm 2,79 \times 10^7$	$0,978 \pm 0,005$	$1,22 \times 10^{-10} \pm 5,54 \times 10^{-12}$
	2 semanas	$8,42 \times 10^6 \pm 3,72 \times 10^5$	$0,942 \pm 0,0003$	$3,07 \times 10^{-10} \pm 8,18 \times 10^{-13}$
	1 mês	$1,22 \times 10^7 \pm 4,07 \times 10^5$	$0,947 \pm 0,0003$	$2,73 \times 10^{-10} \pm 6,50 \times 10^{-13}$
Crómio VI	0 horas	$1,95 \times 10^7 \pm 8,00 \times 10^6$	$0,943 \pm 0,007$	$2,88 \times 10^{-10} \pm 1,36 \times 10^{-11}$
	2 semanas	$7,96 \times 10^6 \pm 1,40 \times 10^5$	$0,939 \pm 0,0004$	$3,24 \times 10^{-10} \pm 9,48 \times 10^{-13}$
	1 mês	$7,02 \times 10^6 \pm 4,83 \times 10^5$	$0,944 \pm 0,0002$	$3,04 \times 10^{-10} \pm 9,38 \times 10^{-13}$
FC	0 horas	$2,33 \times 10^7 \pm 3,00 \times 10^6$	$0,958 \pm 0,019$	$1,90 \times 10^{-10} \pm 2,27 \times 10^{-11}$
	2 semanas	$1,95 \times 10^7 \pm 1,45 \times 10^6$	$0,945 \pm 0,001$	$2,45 \times 10^{-10} \pm 1,95 \times 10^{-12}$
	1 mês	$1,97 \times 10^7 \pm 9,71 \times 10^5$	$0,952 \pm 0,0006$	$2,19 \times 10^{-10} \pm 1,32 \times 10^{-12}$
FCSH	0 horas	$1,78 \times 10^7 \pm 6,01 \times 10^6$	$0,946 \pm 0,001$	$1,98 \times 10^{-10} \pm 3,08 \times 10^{-12}$
	2 semanas	$1,70 \times 10^7 \pm 1,18 \times 10^6$	$0,943 \pm 0,0002$	$2,48 \times 10^{-10} \pm 6,62 \times 10^{-13}$
	1 mês	$1,72 \times 10^7 \pm 1,55 \times 10^6$	$0,946 \pm 0,0002$	$2,29 \times 10^{-10} \pm 8,38 \times 10^{-13}$
ZCP-Plus	0 horas	$1,35 \times 10^7 \pm 3,85 \times 10^6$	$0,943 \pm 0,007$	$3,35 \times 10^{-10} \pm 1,12 \times 10^{-11}$
	2 semanas	$2,38 \times 10^7 \pm 2,79 \times 10^6$	$0,947 \pm 0,001$	$2,44 \times 10^{-10} \pm 2,71 \times 10^{-12}$
	1 mês	$2,00 \times 10^7 \pm 2,10 \times 10^6$	$0,950 \pm 0,0001$	$2,35 \times 10^{-10} \pm 1,64 \times 10^{-12}$
ZMP	0 horas	$1,81 \times 10^7 \pm 3,92 \times 10^7$	$0,956 \pm 0,009$	$2,04 \times 10^{-10} \pm 1,42 \times 10^{-11}$
	2 semanas	$2,31 \times 10^7 \pm 2,26 \times 10^6$	$0,952 \pm 0,0008$	$2,22 \times 10^{-10} \pm 1,38 \times 10^{-12}$
	1 mês	$2,25 \times 10^7 \pm 1,77 \times 10^7$	$0,960 \pm 0,0005$	$1,97 \times 10^{-10} \pm 1,12 \times 10^{-12}$

Na chapa C, observando os diagramas, ao fim de 2 semanas, as tintas que contêm os pigmentos CP e Crómio (VI), destacam-se muito com valores de impedância inferiores, e essas diferenças prevalecem até o fim mais visíveis. De modo mais detalho, a tinta menor resistência inicialmente é a que contém o pigmento ZCP-Plus, ao fim de 2 semanas é a que contém o pigmento Crómio (VI) e por fim passando 1 mês é novamente a tinta que contém o pigmento crómio (VI). As melhores tintas inicialmente foram as que contêm os pigmentos CAPP, CMP e CP, ao fim de 2 semanas as que contêm os pigmentos ZCP-Plus, ZMP e FC, e passando 1 mês as que contêm os pigmentos ZMP, ZCP-Plus e CAPP. A tinta que contém o pigmento ZCP-Plus inicialmente é uma das piores, mas a resistência aumentou e tornou-se numa das melhores.

Em ambos os substratos ao tempo “0 horas” a diferença dos valores de impedância entre as tintas é notória sendo facilmente distinguir as diferentes formulações de tintas entre si, isto é, o contacto inicial da superfície com o eletrólito varia de tinta para tinta. Ao fim de 2 semanas, a diferença dos valores de impedância diminui nas frequências altas, a proteção proveniente das tintas com os diferentes pigmentos assemelham-se,

só se diferenciando para frequências mais baixas, com a exceção das tintas que contêm os pigmentos CP e Crómio (VI) na chapa C, quem se destacam muito com valores de impedância inferiores desde as frequências altas. Passando um mês, no substrato de alumínio as tintas têm um comportamento semelhante ao observado ao fim de 2 semanas com a exceção da tinta que contém o pigmento CMP que apresenta valores de impedância muito menores. Na chapa C, ao fim de um mês é semelhante ao que ocorre ao fim de 2 semanas.

Na figura 45, estão representados os diagramas de Nyquist das tintas com pigmentos anticorrosivos (CAPP, FC e ZMP) ao longo do tempo na resina 2, no substrato de alumínio (chapa B).

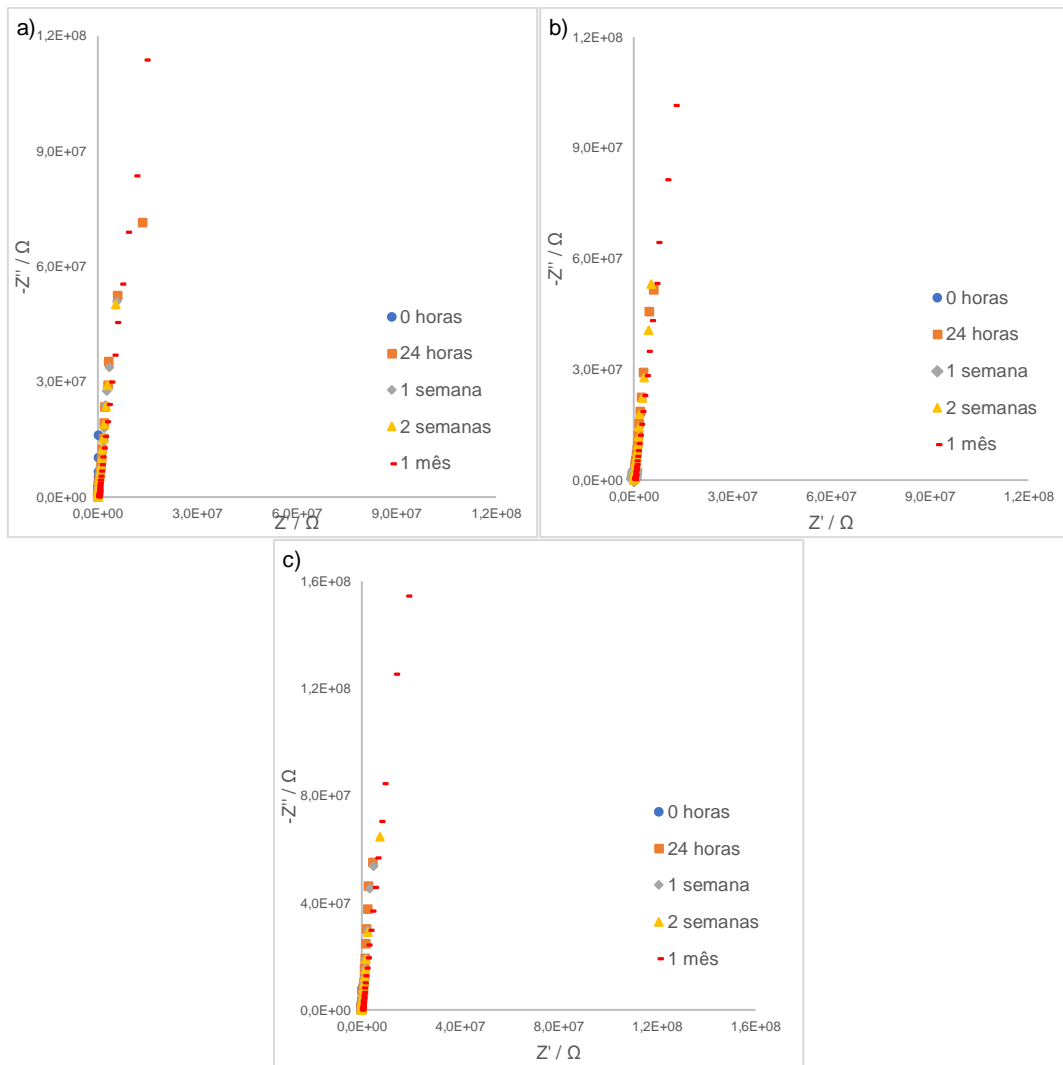


Figura 45.: Diagrama de Nyquist dos pigmentos a) CAPP, b) FC e c) ZMP na chapa B ao longo do tempo, na resina 2.

Na chapa B, a tinta que contém o pigmento CAPP, até ao fim de 1 semana de imersão, os valores de impedância diminuem e ao fim de duas semanas aumentam

ligeiramente voltando a diminuir. Já na tinta que contém o pigmento FC, os valores de impedância permanecem constantes até o fim de 1 mês existe um aumento dos valores de impedância nesse tempo. E por fim na tinta que contém o pigmento ZMP, a partir das 0 horas os valores de impedância vão diminuindo, isto é, ao longo do tempo a resistência diminui gradualmente.

Na figura 46 estão representados os diagramas de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos com comportamentos diferentes (CAPP, FC e ZMP) ao longo do tempo na resina 2 na chapa C.

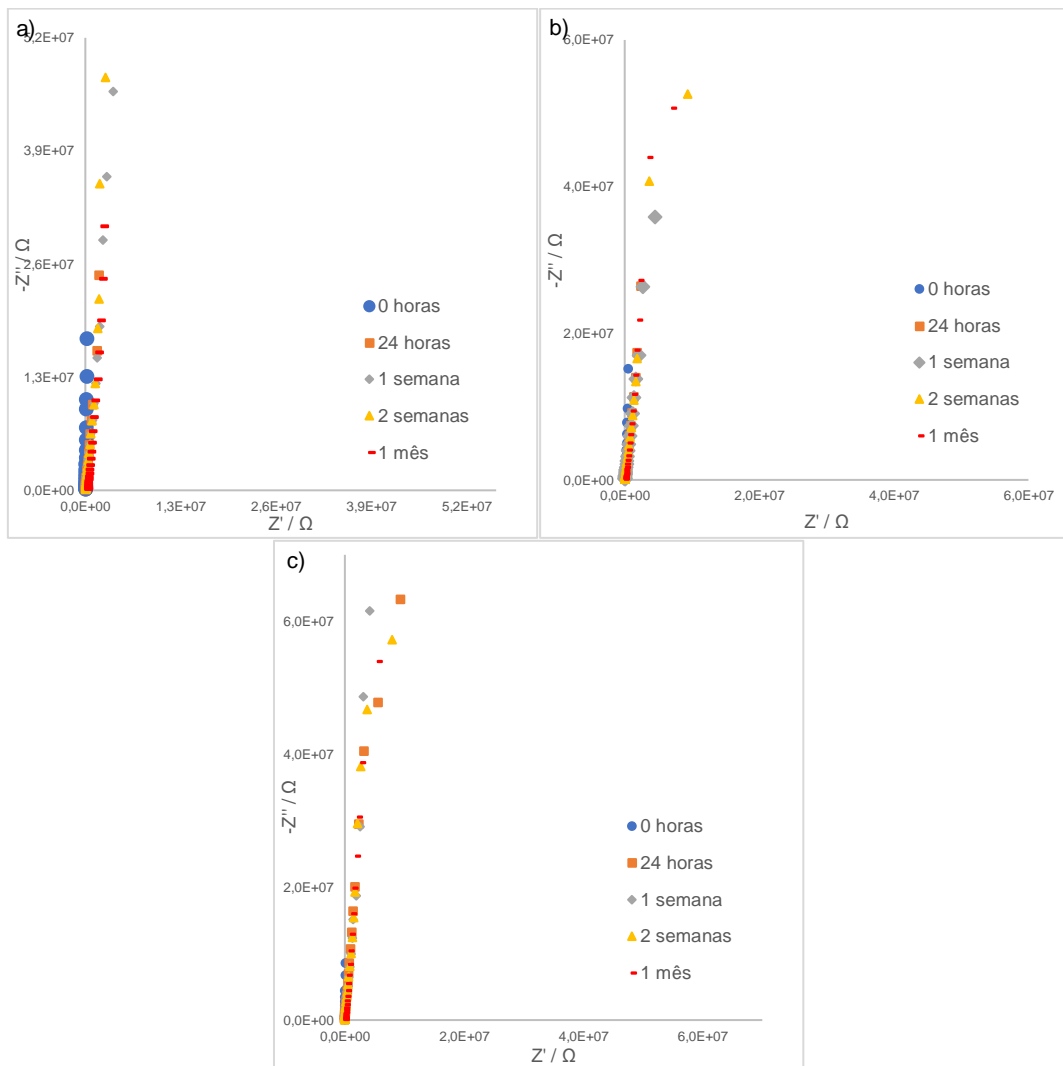


Figura 46.: Diagrama de Nyquist dos pigmentos a) CAPP, b) FC e c) ZMP na chapa C ao longo do tempo, na resina 2.

Nas chapas C, a tinta que contém o pigmento CAPP, após o primeiro instante imerso (0 horas) os valores diminuem cerca de 25% e ficam constantes até o final. Na tinta que contém o pigmento FC, vai diminuindo desde o início, no entanto ao fim de duas semanas ganha uma resistência (os valores de impedância aumentam) e ao fim de 1 mês ocorre novamente, isto é, a partir das duas semanas ocorre um ganho gradual de

resistência. Por último, a tinta que contém o pigmento ZMP tem os maiores valores de impedância a 0 horas e ao longo do restante tempo diminui até 1 semana que a resistência aumenta e supera os valores obtidos a 24 horas de imersão sendo a este tempo os menores valores de impedância obtidos.

Na figura 47, estão representados os diagramas de Nyquist para todos os pigmentos, às 0 horas, 2 semanas e 1 mês, na resina 2 na chapa B. (Restantes resultados no anexo 1)

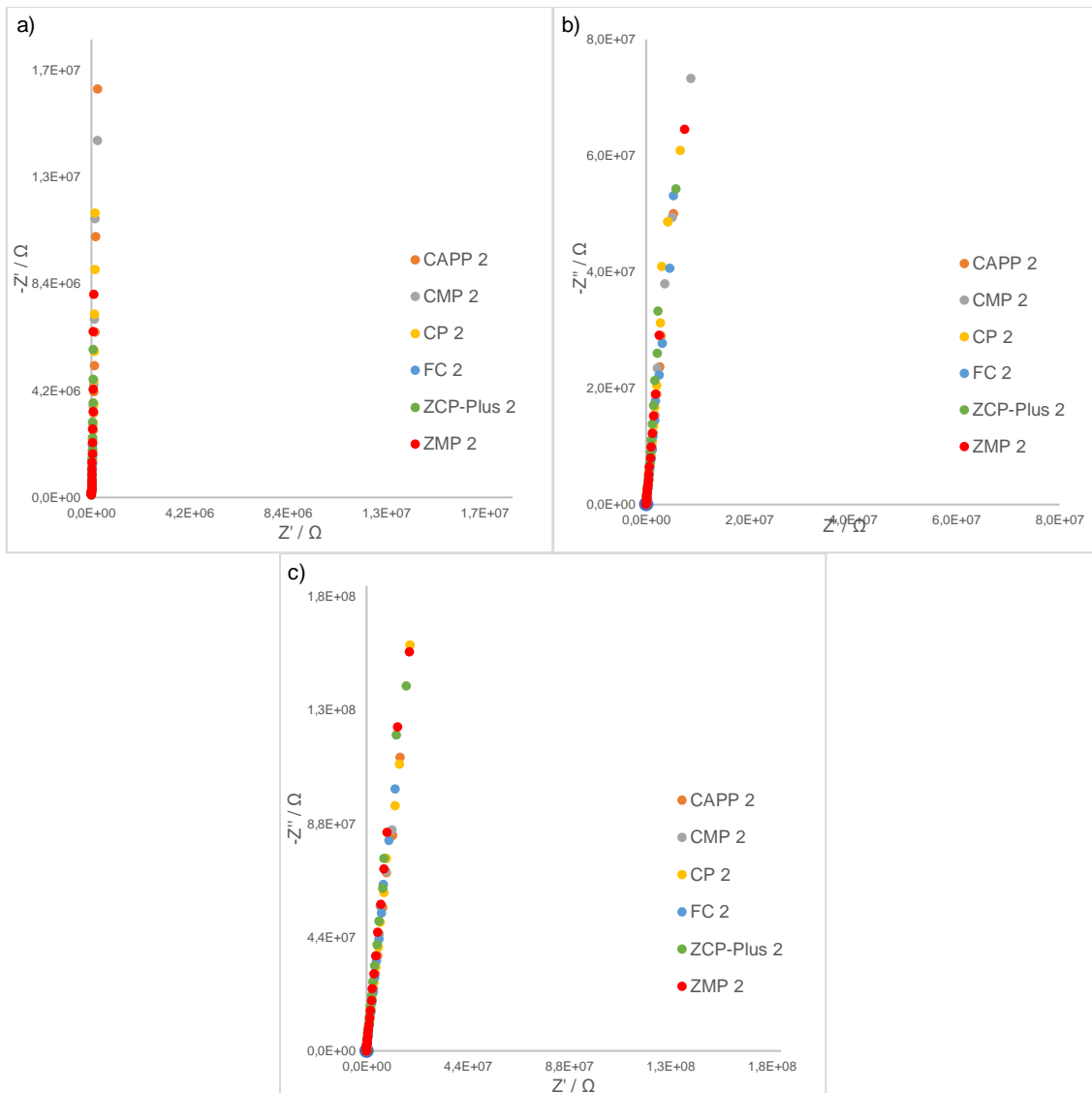


Figura 47.: Diagramas de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 2 aplicado na chapa B.

Na tabela 21, estão ilustrados os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas de impedância da figura 47.

Tabela 21: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para a resina 2 na chapa B em função do tempo imerso em NaCl 5%.

Pigmento	Tempo	R _{Tinta}	CPE _{Tinta}	
			n	Y ₀ / F.s ⁿ⁻¹
CAPP	0 horas	-	0,982 ± 0,0001	1,11 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,35 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	2,87 x 10 ⁷ ± 7,00 x 10 ⁶	0,943 ± 0,0006	1,81 x 10 ⁻¹⁰ ± 7,86 x 10 ⁻¹³
	1 mês	4,25 x 10 ⁷ ± 2,60 x 10 ⁶	0,956 ± 0,0007	1,59 x 10 ⁻¹⁰ ± 7,16 x 10 ⁻¹³
CMP	0 horas	-	0,984 ± 0,0002	1,27 x 10 ⁻¹⁰ ± 5,37 x 10 ⁻¹⁴
	2 semanas	2,44 x 10 ⁷ ± 5,16 x 10 ⁶	0,944 ± 0,0002	2,23 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,90 x 10 ⁻¹³
	1 mês	2,96 x 10 ⁷ ± 3,70 x 10 ⁶	0,955 ± 0,0002	1,97 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,23 x 10 ⁻¹³
CP	0 horas	-	0,984 ± 0,0001	9,86 x 10 ⁻¹¹ ± 1,93 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	2,54 x 10 ⁷ ± 1,21 x 10 ⁷	0,944 ± 0,002	1,65 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,12 x 10 ⁻¹²
	1 mês	5,32 x 10 ⁷ ± 4,21 x 10 ⁵	0,956 ± 0,0002	1,45 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,65 x 10 ⁻¹³
FC	0 horas	-	0,999 ± 0,0004	3,2 x 10 ⁻¹¹ ± 1,16 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	2,17 x 10 ⁷ ± 5,65 x 10 ⁶	0,936 ± 0,0005	1,98 x 10 ⁻¹⁰ ± 8,91 x 10 ⁻¹³
	1 mês	4,05 x 10 ⁷ ± 4,65 x 10 ⁶	0,947 ± 0,0007	1,76 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,11 x 10 ⁻¹²
ZCP-Plus	0 horas	-	0,987 ± 0,0001	9,52 x 10 ⁻¹¹ ± 8,85 x 10 ⁻¹⁴
	2 semanas	8,73 x 10 ⁷ ± 1,14 x 10 ⁶	0,947 ± 0,0002	1,62 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,91 x 10 ⁻¹³
	1 mês	8,17 x 10 ⁷ ± 2,73 x 10 ⁶	0,961 ± 0,002	1,42 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,37 x 10 ⁻¹²
ZMP	0 horas	-	0,987 ± 0,0003	1,04 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,95 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	9,13 x 10 ⁷ ± 3,66 x 10 ⁶	0,947 ± 0,001	1,81 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,80 x 10 ⁻¹²
	1 mês	6,02 x 10 ⁷ ± 3,73 x 10 ⁶	0,961 ± 0,0002	1,55 x 10 ⁻¹⁰ ± 4,19 x 10 ⁻¹³

No substrato de alumínio, observando os diagramas, as diferenças de comportamento não visíveis, mas ao longo do tempo é visível o comportamento a começar a mudar em todas as tintas. De modo mais detalhado, o pigmento com menor resistência inicialmente foi o CAPP, ao fim de 2 semanas o FC e por fim no final é o pigmento CMP. O CAPP que inicialmente era o pior com o ganho de resistência faz com que o deixe de ser, o mesmo acontece com o FC que foi um dos piores no tempo 2 semanas. Os melhores pigmentos inicialmente foram ZMP, ZCP-Plus e FC, ao fim de 2 duas semanas ZCP-Plus e ZMP e passado 1 mês ZMP e ZCP-Plus novamente. Neste caso, os melhores mantiveram-se constantes ao longo do tempo.

Na figura 48, estão representados os diagramas de Nyquist para todas as tintas com os pigmentos anticorrosivos, às 0 horas, 2 semanas e 1 mês, na resina 2 na chapa C. (Restantes resultados no anexo 1)

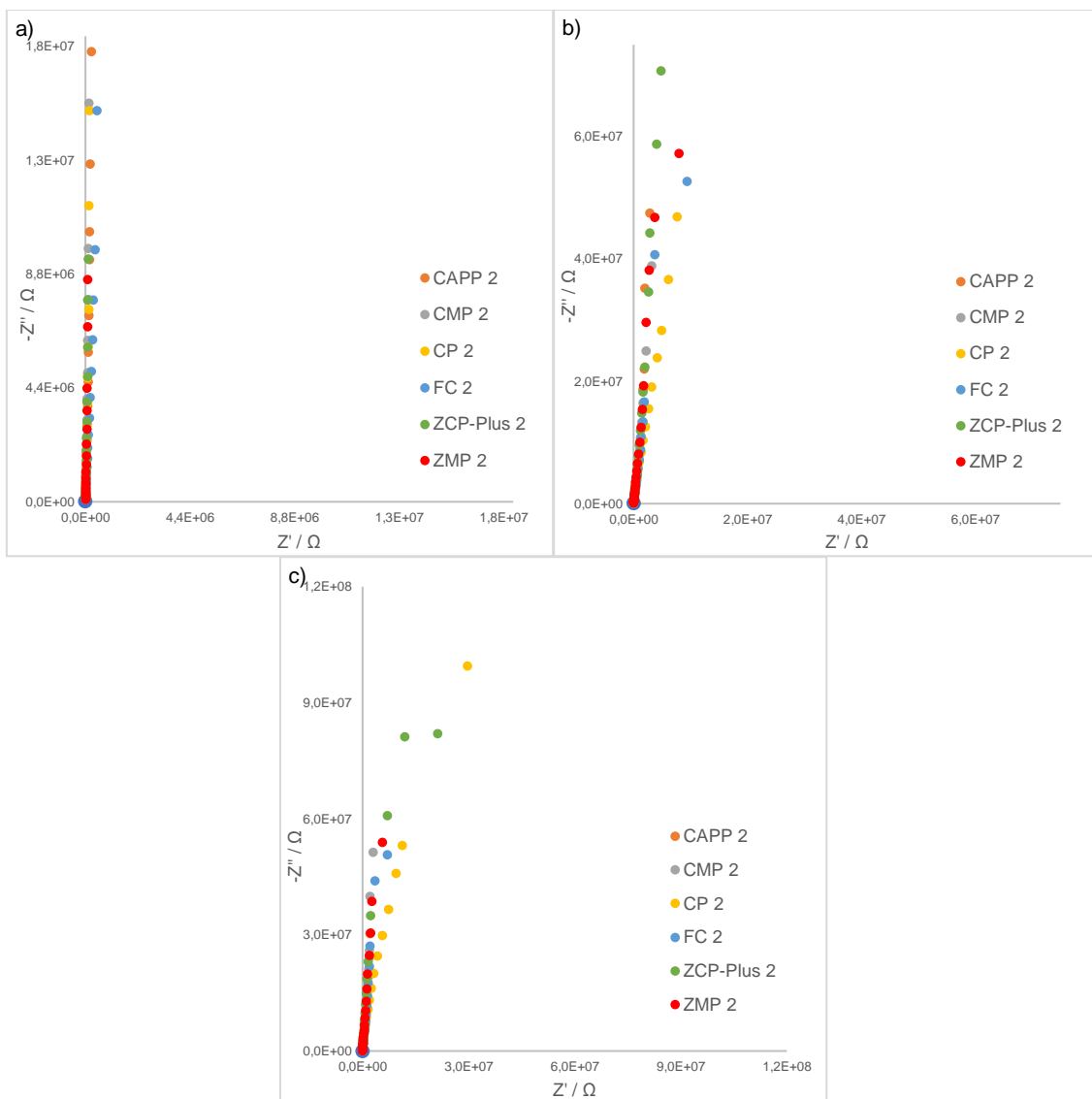


Figura 48.: Diagramas de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 2 aplicado na chapa C.

Na tabela 22, estão ilustrados os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas Nyquist da figura 48.

Tabela 22.: Média e desvio padrão dos resultados dos testes realizados para a resina 2 na chapa C em função do tempo imerso em NaCl 5%.

Pigmento	Tempo	R_{Tinta} / Ω	CPE_{Tinta}	
			n	$Y_0 / F s^{n-1}$
CAPP	0 horas	-	$0,982 \pm 0,0002$	$1,02 \times 10^{-10} \pm 5,90 \times 10^{-12}$
	2 semanas	$4,84 \times 10^7 \pm 4,93 \times 10^6$	$0,933 \pm 0,0009$	$1,97 \times 10^{-10} \pm 1,98 \times 10^{-12}$
	1 mês	$2,07 \times 10^7 \pm 9,03 \times 10^6$	$0,941 \pm 0,002$	$1,80 \times 10^{-10} \pm 3,04 \times 10^{-12}$
CMP	0 horas	-	$0,986 \pm 1,44 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-10} \pm 2,69 \times 10^{-13}$
	2 semanas	$4,84 \times 10^7 \pm 2,19 \times 10^6$	$0,936 \pm 0,0003$	$2,19 \times 10^{-10} \pm 1,1 \times 10^{-12}$
	1 mês	$1,71 \times 10^7 \pm 1,25 \times 10^6$	$0,941 \pm 3,65 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-10} \pm 1,21 \times 10^{-13}$
CP	0 horas	-	$0,984 \pm 0,0002$	$9,46 \times 10^{-11} \pm 2,07 \times 10^{-13}$
	2 semanas	$3,77 \times 10^7 \pm 6,46 \times 10^6$	$0,943 \pm 0,0009$	$1,69 \times 10^{-10} \pm 1,81 \times 10^{-12}$
	1 mês	$3,37 \times 10^7 \pm 2,34 \times 10^6$	$0,940 \pm 0,0005$	$1,56 \times 10^{-10} \pm 1,26 \times 10^{-12}$
FC	0 horas	-	$0,969 \pm 0,0003$	$1,26 \times 10^{-10} \pm 3,12 \times 10^{-13}$
	2 semanas	$1,68 \times 10^7 \pm 1,77 \times 10^6$	$0,93 \pm 0,001$	$2,23 \times 10^{-10} \pm 2,55 \times 10^{-12}$
	1 mês	$1,74 \times 10^7 \pm 2,72 \times 10^6$	$0,935 \pm 0,0008$	$2,04 \times 10^{-10} \pm 1,60 \times 10^{-12}$
ZCP-Plus	0 horas	-	$0,987 \pm 0,0003$	$9,17 \times 10^{-11} \pm 2,85 \times 10^{-13}$
	2 semanas	$5,21 \times 10^7 \pm 1,26 \times 10^6$	$0,943 \pm 0,001$	$1,55 \times 10^{-10} \pm 1,35 \times 10^{-12}$
	1 mês	$6,91 \times 10^7 \pm 1,45 \times 10^6$	$0,945 \pm 0,0004$	$1,53 \times 10^{-10} \pm 5,58 \times 10^{-13}$
ZMP	0 horas	-	$0,988 \pm 6,76 \times 10^{-5}$	$9,95 \times 10^{-11} \pm 1,01 \times 10^{-13}$
	2 semanas	$7,51 \times 10^7 \pm 1,27 \times 10^6$	$0,943 \pm 0,0006$	$1,83 \times 10^{-10} \pm 1,30 \times 10^{-12}$
	1 mês	$3,45 \times 10^7 \pm 3,77 \times 10^6$	$0,947 \pm 0,001$	$1,73 \times 10^{-10} \pm 1,88 \times 10^{-12}$

Na chapa C, observando os diagramas ao fim de duas semanas o comportamento das tintas contendo os pigmentos ZCP-Plus e CP destacam-se com comportamentos diferentes, e essas diferenças prevalecem até o fim sendo ao fim de um mês ainda mais visíveis, novamente esta diferença provém da resistência 2 (tinta) uma vez que a resistência do filme é praticamente constante. De modo mais detalhado, a tinta com a menor resistência inicialmente é a tinta que contém o pigmento CMP, ao fim de 2 semanas foi a tinta que contém o pigmento FC e no fim (1 mês) a tinta que contém o pigmento CMP. As melhores tintas anticorrosivas, no início foram as tintas que continham os pigmentos ZMP e CP, ao fim de 2 semanas as tintas que continham os pigmentos ZMP e CAPP e passando 1 mês as tintas que continham os pigmentos ZMP e CP.

Em todos os substratos ao tempo “0 horas” a diferença dos valores de impedância em todas as frequências entre os pigmentos é notória sendo fácil de distinguir os pigmentos entre si, isto é, o contacto inicial da superfície com o eletrólito varia com o tipo de tinta. Ao fim de 2 semanas, a diferença dos valores de impedância diminui, a proteção proveniente dos pigmentos assemelham-se, só se diferenciando nas frequências mais baixas, com a exceção da tinta que contém o pigmento CP e ZCP-Plus na chapa C que é diferente de todos os pigmentos ao longo de todas as

frequências. Passando um mês, em todos os substratos, os pigmentos têm um comportamento semelhante ao obtido em 2 semanas imerso.

5.2.3 Influência da variação da concentração de pigmentos

Neste estudo, as tintas testadas foram as tintas contendo os pigmentos Fosfato de Zinco e Fosfato de Crômio em concentrações de 3,04 %, 6 % e 10. As concentrações são expressas em massa relativamente ao total de formulação, e basearam-se nas quantidades típicas recomendadas pelos fabricantes; as diferentes concentrações para cada pigmento correspondem a variações em torno do valor recomendado. Nas figuras 49 e 50 mostra os espectros de impedância obtidos para a variação de percentagem para cada pigmento, no alumínio (chapa B) ao longo do tempo.

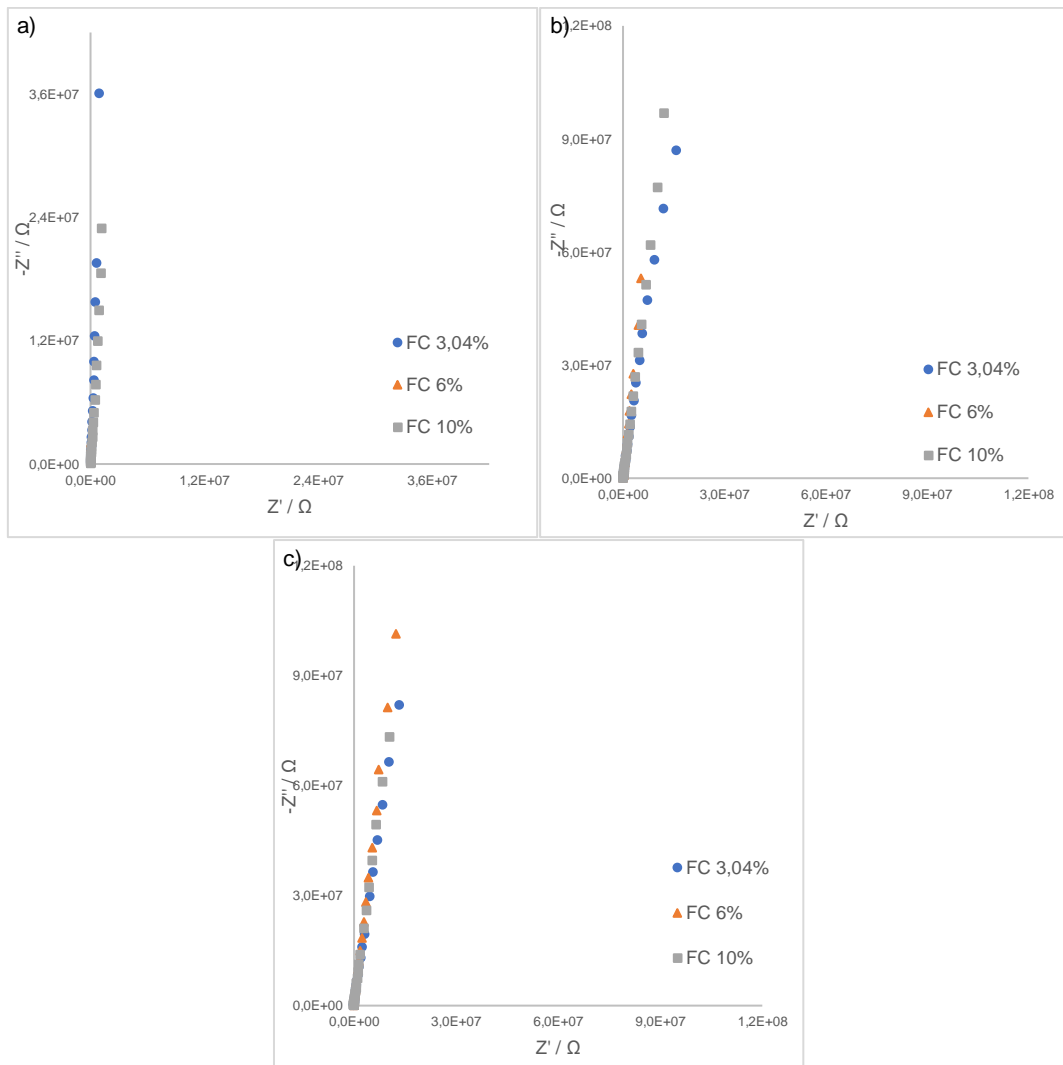


Figura 49.: Diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de crômio, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa B.

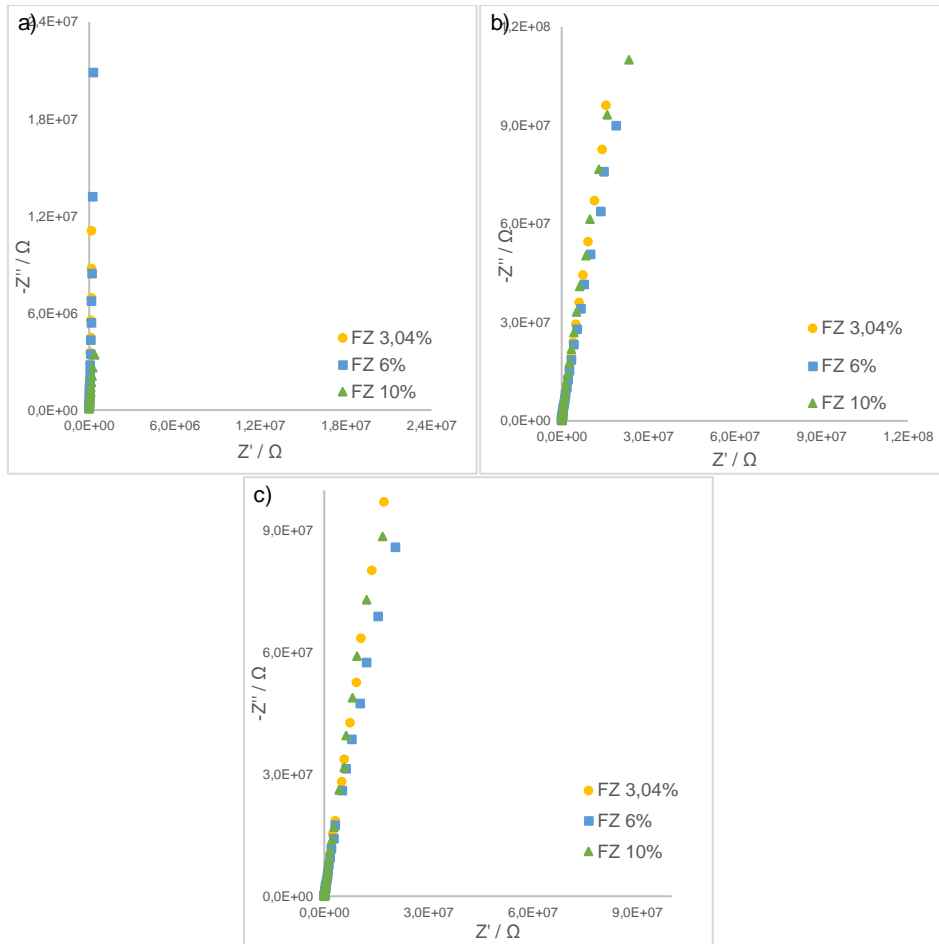


Figura 50: Diagramas de Nyquist ao longo do tempo de a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa B.

Na figura 51 ilustra os diagramas de Nyquist e de Bode da percentagem da pior tinta na chapa B.

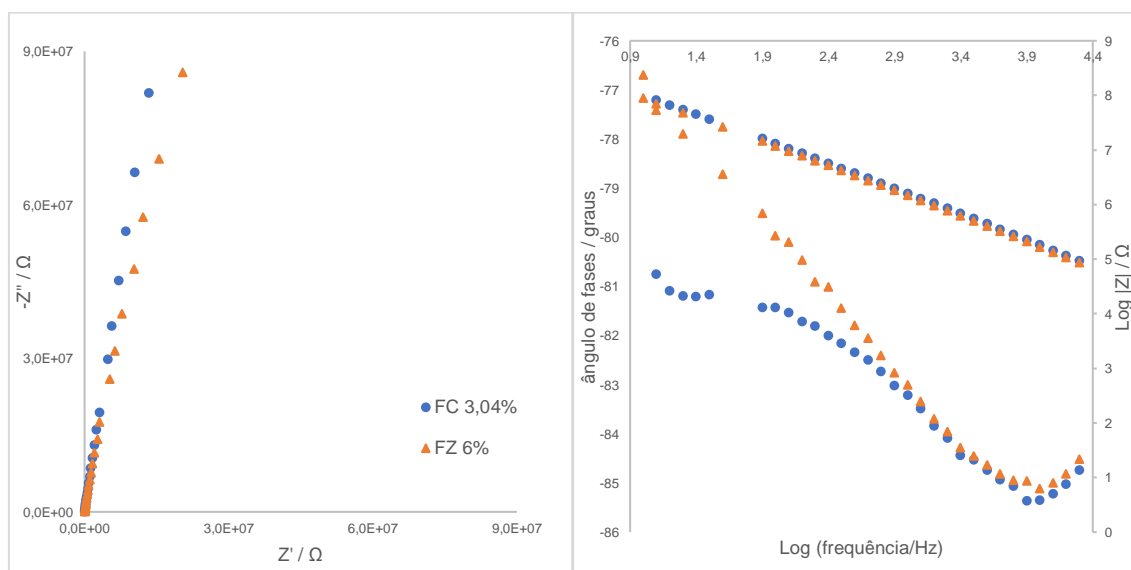


Figura 51: Diagramas de Nyquist e Bode para as percentagens com os valores de impedância menores de cada pigmento, fosfato de crômio 3,04% e fosfato de zinco 6%, ao fim de um mês aplicado na chapa B.

Na tabela 23, estão ilustrados os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas de impedância das figuras 49 e 50.

Tabela 23: Média e desvio padrão dos resultados dos testes da variação da concentração do pigmento, na chapa B em função do tempo imerso

Pigmento	Tempo	R_p / Ω	CPE	
			n	$Y_0 / F s^{n-1}$
FC 3,04%	0 horas	$4,22 \times 10^7 \pm 2,08 \times 10^6$	$0,966 \pm 6,61 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-10} \pm 3,88 \times 10^{-13}$
	2 semanas	$3,43 \times 10^7 \pm 2,00 \times 10^6$	$0,941 \pm 0,0003$	$1,61 \times 10^{-10} \pm 7,18 \times 10^{-13}$
	1 mês	$2,97 \times 10^7 \pm 6,85 \times 10^6$	$0,937 \pm 0,0006$	$1,72 \times 10^{-10} \pm 1,16 \times 10^{-12}$
FC 6%	0 horas	-	$0,999 \pm 0,0004$	$3,2 \times 10^{-11} \pm 1,16 \times 10^{-13}$
	2 semanas	$2,17 \times 10^7 \pm 5,65 \times 10^6$	$0,936 \pm 0,0005$	$1,98 \times 10^{-10} \pm 8,91 \times 10^{-13}$
	1 mês	$4,05 \times 10^7 \pm 4,65 \times 10^6$	$0,947 \pm 0,0007$	$1,76 \times 10^{-10} \pm 1,11 \times 10^{-12}$
FC 10%	0 horas	$3,94 \times 10^7 \pm 6,92 \times 10^6$	$0,9554 \pm 0,0001$	$1,76 \times 10^{-10} \pm 8,24 \times 10^{-14}$
	2 semanas	$4,17 \times 10^7 \pm 7,00 \times 10^6$	$0,939 \pm 0,0003$	$2,37 \times 10^{-10} \pm 6,78 \times 10^{-13}$
	1 mês	$2,55 \times 10^7 \pm 2,32 \times 10^6$	$0,942 \pm 0,0008$	$2,39 \times 10^{-10} \pm 2,29 \times 10^{-12}$
FZ 3,04%	0 horas	-	$0,984 \pm 0,0002$	$8,07 \times 10^{-11} \pm 1,74 \times 10^{-13}$
	2 semanas	$4,68 \times 10^7 \pm 8,80 \times 10^6$	$0,934 \pm$	$1,77 \times 10^{-10} \pm 8,23 \times 10^{-13}$
	1 mês	$2,95 \times 10^7 \pm 6,36 \times 10^6$	$0,936 \pm 0,0008$	$1,80 \times 10^{-10} \pm 1,47 \times 10^{-12}$
FZ 6%	0 horas	-	$0,978 \pm 7,1 \times 10^{-5}$	$8,65 \times 10^{-11} \pm 1,55 \times 10^{-15}$
	2 semanas	$3,51 \times 10^7 \pm 1,89 \times 10^6$	$0,948 \pm 0,0003$	$1,81 \times 10^{-10} \pm 5,82 \times 10^{-13}$
	1 mês	$1,75 \times 10^7 \pm 8,44 \times 10^6$	$0,949 \pm 0,0005$	$1,89 \times 10^{-10} \pm 7,55 \times 10^{-13}$
FZ 10%	0 horas	-	$0,98 \pm 0,0006$	$1,04 \times 10^{-10} \pm 1,03 \times 10^{-12}$
	2 semanas	$5,08 \times 10^7 \pm 1,03 \times 10^6$	$0,937 \pm 0,001$	$1,78 \times 10^{-10} \pm 2,1 \times 10^{-12}$
	1 mês	$3,24 \times 10^7 \pm 2,11 \times 10^6$	$0,937 \pm 0,002$	$1,80 \times 10^{-10} \pm 4,27 \times 10^{-12}$

Analisando os diagramas e resultados das diferentes concentrações de cada pigmento anticorrosivo em alumínio, constata-se que as diferenças não são muito grandes, com a exceção da tinta que contém FZ 10% (10% de fosfato de zinco) a 0 horas que se diferencia relativamente aos restantes, pelo que não é seguro concluir sobre a existência de uma concentração de pigmento ótima em termos de prestação anticorrosiva da tinta. No entanto, atendendo aos resultados obtidos, indica-se seguidamente para cada pigmento a concentração que permitiu um melhor desempenho anticorrosivo: 6% fosfato de cromo e 10% fosfato de zinco. Comparando os pigmentos entre si, pode estabelecer-se uma ordem de desempenho: fosfato de cromo > fosfato de zinco. No diagrama de bode é possível observar que para ambos os pigmentos o comportamento é idêntico, comportamento capacitivo.

Na figura 52 e 53 mostram-se os espectros de impedância obtidos para a variação de percentagem para cada pigmento na chapa C.

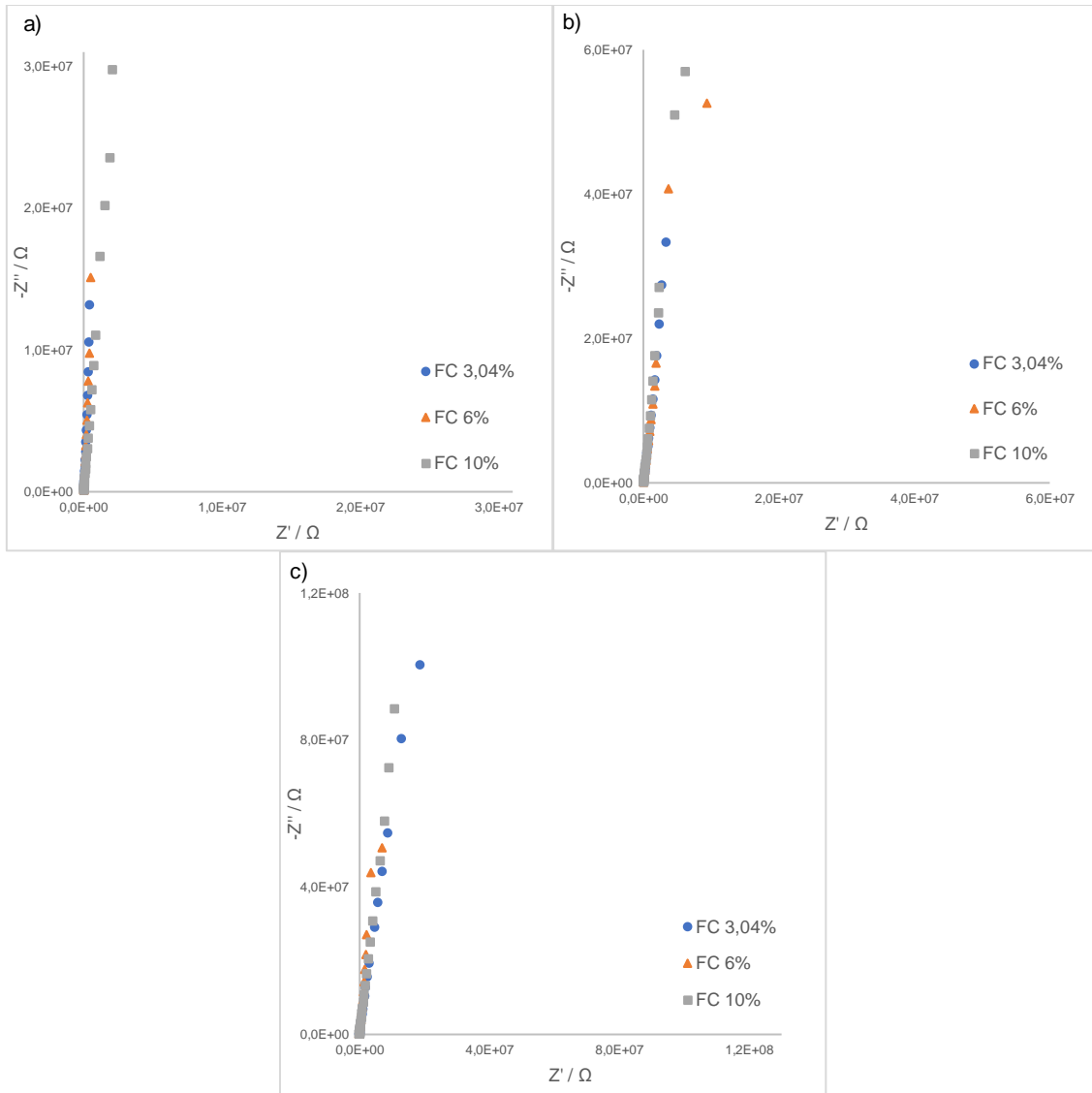


Figura 52.: Diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de cromo, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa C.

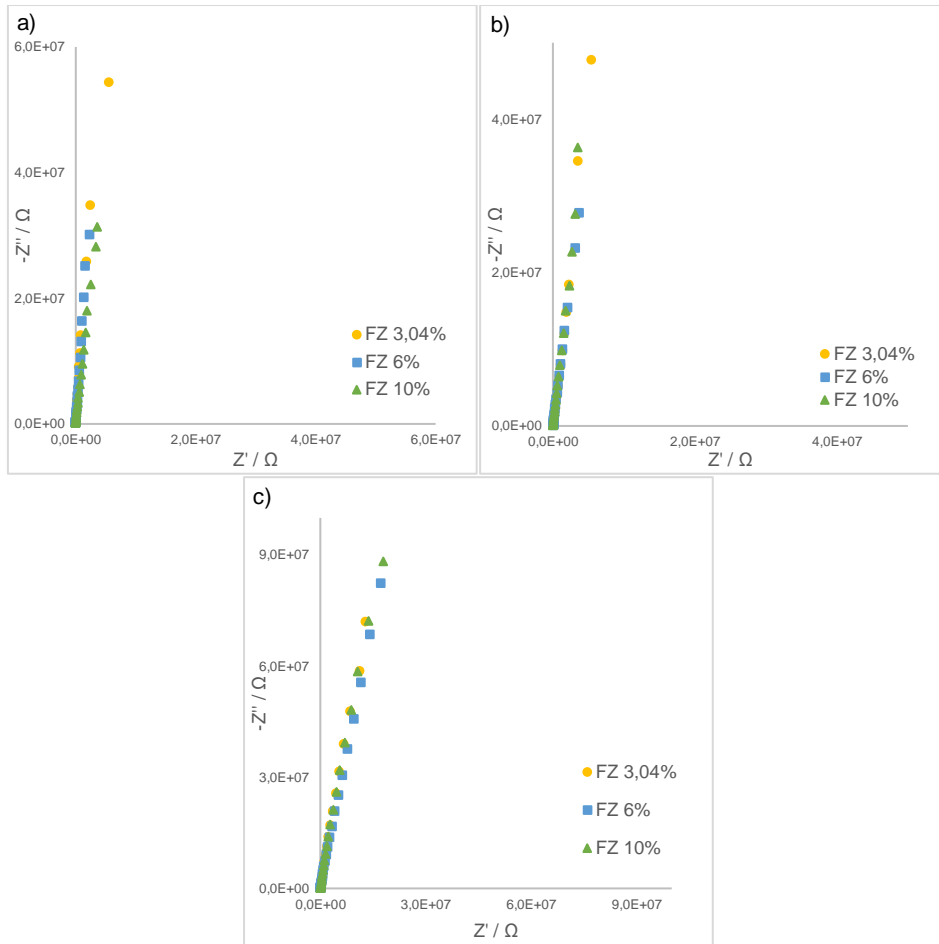


Figura 53: Diagramas de Nyquist ao longo do tempo de a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa C.

Na figura 54 ilustra os diagramas de Nyquist e de Bode da percentagem pior para cada pigmento na chapa C.

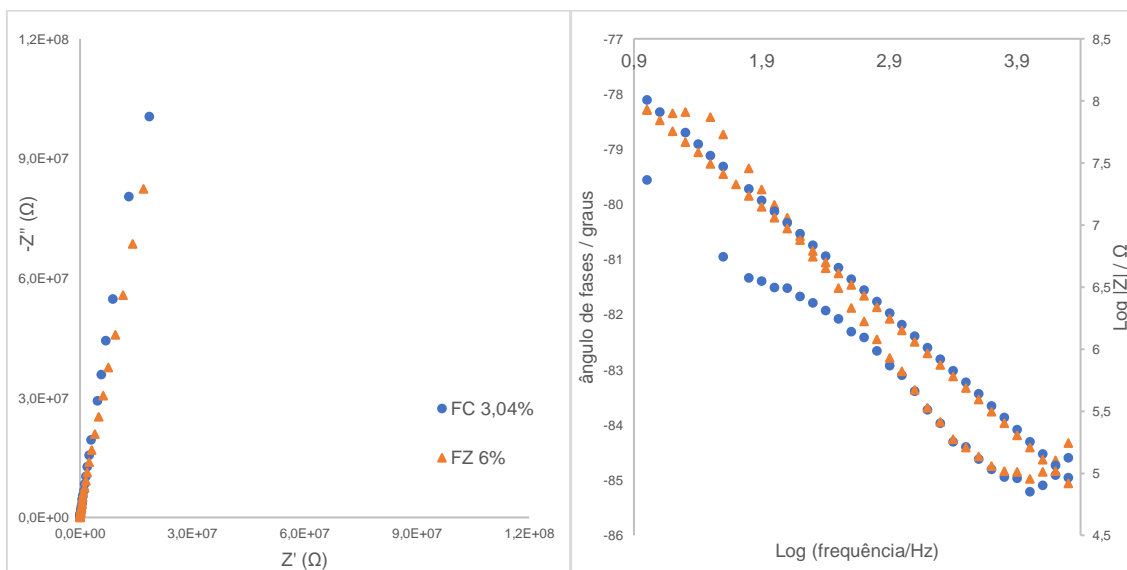


Figura 54: Diagramas de Nyquist e de Bode para as percentagens com os valores de impedância menores de cada pigmento, fosfato de cromo 3,04% e fosfato de zinco 6%, ao fim de um mês aplicado na chapa C.

Na tabela 24, estão ilustrados os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas de impedância das figuras 52 e 53.

Tabela 24: Média e desvio padrão dos resultados dos testes da variação da concentração do pigmento, na chapa C em função do tempo imerso em NaCl 5%.

Pigmento	Tempo	R _p / Ω	CPE	
			n	Y ₀ / F s ⁿ⁻¹
FC 3,04%	0 horas	-	0,971 ± 0,0004	1,16 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,93 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	4,17 x 10 ⁷ ± 6,8 x 10 ⁶	0,929 ± 0,0015	1,72 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,80 x 10 ⁻¹²
	1 mês	1,42 x 10 ⁷ ± 2,82 x 10 ⁶	0,938 ± 0,001	1,81 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,92 x 10 ⁻¹³
FC 6%	0 horas	-	0,969 ± 0,0003	1,26 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,12 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	1,68 x 10 ⁷ ± 1,77 x 10 ⁶	0,93 ± 0,001	2,23 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,55 x 10 ⁻¹²
	1 mês	1,74 x 10 ⁷ ± 2,72 x 10 ⁶	0,935 ± 0,0008	2,04 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,60 x 10 ⁻¹²
FC 10%	0 horas	3,76 x 10 ⁷ ± 1,67 x 10 ⁶	0,950 ± 0,0007	1,59 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,38 x 10 ⁻¹²
	2 semanas	1,94 x 10 ⁷ ± 5,42 x 10 ⁶	0,933 ± 5,69 x 10 ⁻⁵	2,11 x 10 ⁻¹⁰ ± 6,40 x 10 ⁻¹³
	1 mês	1,70 x 10 ⁷ ± 1,65 x 10 ⁶	0,940 ± 0,0004	2,08 x 10 ⁻¹⁰ ± 9,34 x 10 ⁻¹³
FZ 3,04%	0 horas	-	0,963 ± 0,0004	1,16 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,93 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	2,46 x 10 ⁷ ± 7,73 x 10 ⁶	0,924 ± 0,0003	2,11 x 10 ⁻¹⁰ ± 5,42 x 10 ⁻¹³
	1 mês	2,39 x 10 ⁷ ± 3,83 x 10 ⁶	0,935 ± 3,1 x 10 ⁻⁵	2,00 x 10 ⁻¹⁰ ± 9,36 x 10 ⁻¹⁴
FZ 6%	0 horas	-	0,957 ± 7,3 x 10 ⁻⁵	1,30 x 10 ⁻¹⁰ ± 6,50 x 10 ⁻¹⁴
	2 semanas	3,01 x 10 ⁷ ± 2,32 x 10 ⁶	0,947 ± 0,018	1,76 x 10 ⁻¹⁰ ± 2,13 x 10 ⁻¹¹
	1 mês	1,58 x 10 ⁷ ± 3,97 x 10 ⁶	0,936 ± 0,0007	1,97 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,40 x 10 ⁻¹²
FZ 10%	0 horas	3,14 x 10 ⁷ ± 3,24 x 10 ⁶	0,952 ± 0,0003	1,39 x 10 ⁻¹⁰ ± 8,78 x 10 ⁻¹³
	2 semanas	1,44 x 10 ⁷ ± 2,92 x 10 ⁶	0,936 ± 2,55 x 10 ⁻⁵	1,93 x 10 ⁻¹⁰ ± 1,50 x 10 ⁻¹³
	1 mês	2,88 x 10 ⁷ ± 3,74 x 10 ⁶	0,945 ± 0,0002	1,84 x 10 ⁻¹⁰ ± 3,27 x 10 ⁻¹³

Na chapa C, mais uma vez para as diferentes concentrações de cada pigmento anticorrosivo, as diferenças não são muito grandes com a exceção do FZ 10% (10% de fosfato de zinco) a 0 horas que se diferencia relativamente aos restantes tal como aconteceu no alumínio, pelo que não é seguro concluir sobre a existência de uma concentração de pigmento ótima em termos de prestação anticorrosiva da tinta. No entanto, atendendo aos resultados obtidos, indica-se seguidamente para cada pigmento a concentração que permitiu um melhor desempenho anticorrosivo: 6% fosfato de crómio e 10% fosfato de zinco. E a ordem de desempenho é novamente fosfato de crómio < fosfato de zinco. No diagrama de Bode é possível observar que para ambos os pigmentos o comportamento é idêntico, comportamento capacitivo.

Em todos os substratos os pigmentos tiveram comportamentos idênticos. Os melhores no final variou de substrato para substrato, mas os piores mantiveram-se sempre, 3,04% fosfato de crómio e 6% fosfato de zinco.

5.3 Testes da Câmara de Nevoeiro Salino

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados da corrosão acelerada na câmara de nevoeiro salino de formulações aplicadas em vários substratos, variando os tipos de pigmentos, e a concentração do pigmento.

Os resultados referem-se às observações do empolamento da película e do grau de corrosão da superfície metálica ao longo do tempo, até o final (270 horas).

5.3.1 Influência dos pigmentos anticorrosivos

Na figura 55 está representado um exemplo do aspeto das chapas, estando os restantes resultados obtidos disponibilizados no anexo 2. Os resultados da tabela 25 referem-se às observações da avaliação do empolamento seguindo a norma ASTM D 714 e à avaliação em termos da área corroída expressa em percentagem da área total baseada na norma ASTM D 610, ao fim de 150 horas e 270 horas.

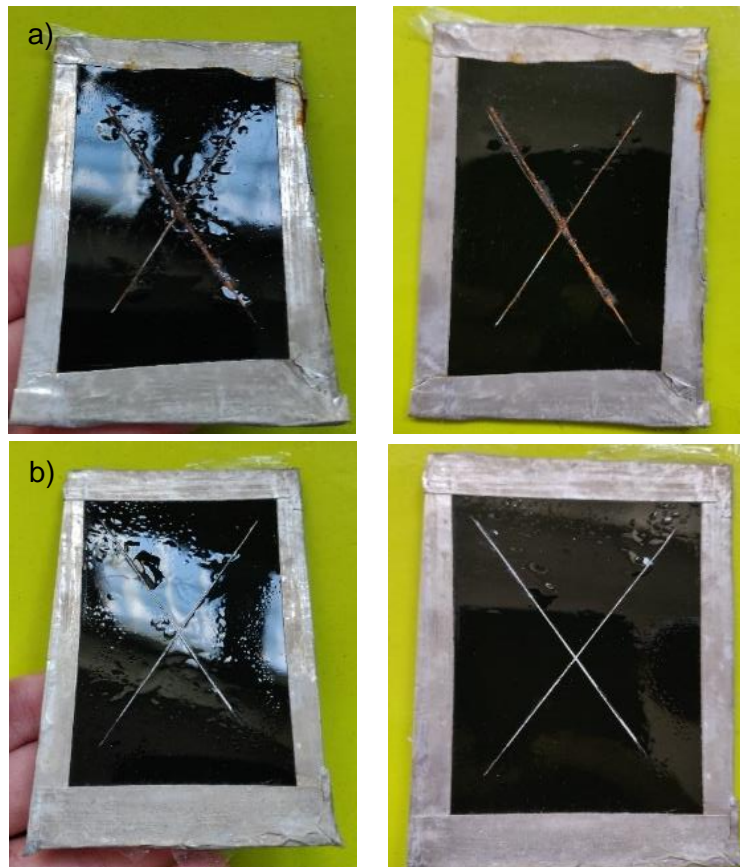


Figura 55: Imagens das chapas que contêm o pigmento CP em resina 2 a) Chapa C e b) chapa B ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.

Tabela 25.: Resultados nevoeiro salino com os vários pigmentos em estudo ao fim de 150 horas e 270 horas.

150 horas			270 horas	
Chapa B			Chapa B	
	Oxidação	Empolamento	Oxidação	Empolamento
CAPP	7 (0,3%)	Size #8 M	7 (0,3%)	Size #8 M
CMP	6 (1%)	Size #6 M	6 (1%)	Size #6 M
Crómio (VI)	6 (1%)	Size #6 MD	5 (3%)	Size #6 MD
CP	6 (1%)	Size #6 F	6 (1%)	Size #6 F
FC	8 (0,1%)	Size #6 F	8 (0,1%)	Size #6 F
FCSH	6 (1%)	Size #4 F	6 (1%)	Size #4 F
ZCP-Plus	5 (3%)	Size #4 M	5 (3%)	Size #4 M
ZMP	7 (0,3%)	Size #6 F	5 (3%)	Size #4 M
CAPP 2	5 (0,3%)	Size #2 F	4 (10%)	Size #2 F
CMP 2	4 (10%)	Size #2 M	3 (16%)	Size #2 MD
CP 2	2 (33%)	Size #2 MD	2 (33%)	Size #2MD
FC 2	9 (0,03%)	Size #8 F	9 (0,03%)	Size #8 F
ZCP-Plus 2	2 (33%)	Size #2 MD	1 (50%)	Size #2 D
ZMP 2	3 (16%)	Size #2 M	3 (16%)	Size #2 M
Chapa C			Chapa C	
CAPP 2	3 (16%)	Size #2 MD	3 (16%)	Size #2 MD
CMP 2	5 (3%)	Size #2 M	5 (3%)	Size #2 M
CP 2	2 (33%)	Size #2 MD	2 (33%)	Size #2 MD
FC 2	4 (10%)	Size #2 MD	3 (16%)	Size #2 MD
ZCP-Plus 2	5 (3%)	Size #2 M	4 (10%)	Size #2 M
ZMP 2	5 (3%)	Size #2 M	5 (3%)	Size #2 M

Verifica-se que os melhores resultados na avaliação de empolamento e de corrosão na chapa B para a resina 1 foi a tinta contendo o pigmento FC, para a resina 2 novamente a tinta contendo o pigmento FC, na chapa C (resina 2) foram as tintas contendo os pigmentos CMP e ZMP. Os piores resultados na chapa B na resina 1 foram as tintas contendo os pigmentos crómio (VI), ZMP e ZCP-Plus e na resina 2 a tinta contendo o pigmento ZCP-Plus, na chapa C foi a tinta contendo o pigmento CP. Comparativamente com os resultados da impedância, os resultados assemelham-se entre si com a exceção nas chapas de alumínio na impedância a tinta contendo o pigmento ZCP-Plus na resina 2 foi um dos melhores enquanto no ensaio de nevoeiro salino é o pior.

Após o ensaio do nevoeiro salino foi feito um teste para ver o quão danificada estava a chapa, mas primeiramente fez-se um teste de aderência. Na figura 56 estão representados exemplos de como ficaram as diferentes chapas após todos os testes, e

nas tabelas 26 e 27 estão representados os resultados observados da corrosão das chapas.

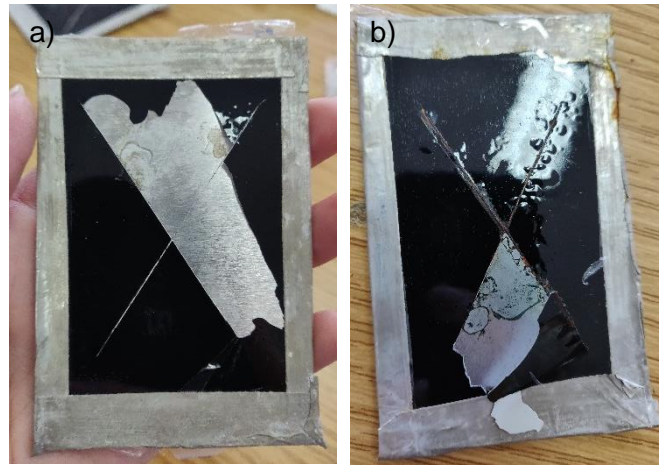


Figura 56.: Resultados obtidos após o teste da aderência das chapas que tinha aplicado a tinta com CP em resina 2, a) chapa B e b) chapa C.

Tabela 26.: Resultados da degradação das chapas B

Chapa Danificada	
Chapa B	
CAPP	2 mm até 1 mm
CMP	2 cm até 0,5 mm
Crómio (VI)	nada (boa aderência)
CP	nada (boa aderência)
FC	1,2 cm até 1 mm
FCSH	5 mm até 4 mm
ZCP-Plus	8 cm até 1 mm
ZMP	1,2 cm até 0,5 mm
CAPP 2	1,5 cm até 0,5 mm
CMP 2	nada (boa aderência)
CP 2	1 cm até 7 mm
FC 2	nada (boa aderência)
ZCP-Plus 2	8 mm até 4 mm
ZMP 2	9 mm até 7 mm

Tabela 27.: Resultados da degradação das chapas C

Chapa C	
CAPP 2	3 cm até 1 cm
CMP 2	7 mm até 6 mm
CP 2	2 cm até 1 cm
FC 2	3 cm até 9 mm
ZCP-Plus 2	1 até 6 mm
ZMP 2	2,5 cm até 6 mm

As chapas mais danificadas na chapa B foram: tinta que continha resina 1 com o pigmento FC e na resina 2 com o pigmento CAPP, na chapa C a mais danificada foi a tinta que continha o pigmento ZMP e na chapa D a tinta que continha o pigmento FC. As chapas em que estavam aplicadas as tintas contendo os pigmentos Crómio VI e CP em resina 1, e os pigmentos CMP e FC em resina 2, tiveram uma boa aderência e por isso não foi possível observar a degradação da chapa, mas conclui-se que deve ser mínima.

5.3.2 Influência da variação das concentrações do pigmento

Na tabela 28 estão apresentados os resultados da avaliação do empolamento seguindo a norma ASTM D 714 e a avaliação em termos da área corroída expressa em percentagem da área total baseada na norma ASTM D 610 dos ensaios do nevoeiro salino onde se variou a concentração dos pigmentos, ao fim de 180 horas e 270 horas.

Tabela 28.: Resultados dos ensaios nevoeiro salino da variação de concentração do pigmento ao fim de 180 horas e 270 horas.

180 horas			270 horas	
Chapa B			Chapa B	
	Oxidação	Empolamento	Oxidação	Empolamento
FC 10%	8 (0,1%)	Size #8 F	8 (0,1%)	Size #8 F
FZ 10%	6 (1%)	Size #2 F	5 (1%)	Size #2 F
FZ 3,04%	9 (0,03%)	Size #8 F	9 (0,03%)	Size #8 F
FC 3,04%	7 (0,03%)	Size #2 F	7 (0,3%)	Size #2 F
FZ 6%	9 (0,03%)	Size #8 F	9 (0,03%)	Size #8 F
FC 6%	9 (0,03%)	Size #8 F	9 (0,03%)	Size #8 F
Chapa C			Chapa C	
FC 10%	5 (3%)	Size #4 M	4 (10%)	Size #4 M
FZ 10%	9 (0,03%)	Size #8 F	8 (0,1%)	Size #8 F
FZ 3,04%	8 (0,1%)	Size #8 F	7 (0,3%)	Size #8 F
FC 3,04%	6 (1%)	Size #2 F	5 (3%)	Size #2 F
FZ 6%	7 (0,3%)	Size #6 F	7 (0,3%)	Size #6 F
FC 6%	4 (10%)	Size #2 MD	3 (16%)	Size #2 MD

Os resultados revelam que as melhores tintas foram as que continham 6% fosfato de crómio e 3,04% fosfato de zinco na chapa B, 3,04% fosfato de crómio e 10% fosfato de zinco na chapa C. Estes resultados comparados com os resultados obtidos na impedância eletroquímica, na chapa B são concordantes, mas na chapa C contradizem-se para o pigmento fosfato de crómio, uma vez que 3,04% fosfato de crómio é o pior em ambos os substratos.

Nas tabelas 29 e 30 estão representados os resultados observados da corrosão das chapas.

Tabela 29.: Resultados da degradação das chapas B com a variação das concentrações dos pigmentos.

Chapa B	
FC 10%	não saiu tinta (boa aderência)
FZ 10%	durante 6 mm até 3,5 mm
FZ 3,04%	não saiu tinta (boa aderência)
FC 3,04%	não saiu tinta (boa aderência)
FZ 6%	não saiu tinta (boa aderência)
FC 6%	não saiu tinta (boa aderência)

Tabela 30.: Resultados da degradação das chapas C com a variação das concentrações dos pigmentos

Chapa C	
FC 10%	não saiu tinta (boa aderência)
FZ 10%	durante 3 cm até 2 mm
FZ 3,04%	durante 2 mm até 2 mm
FC 3,04%	não saiu tinta (boa aderência)
FZ 6%	durante 2 cm até 1 mm
FC 6%	durante 3 cm até 9 mm

Nos resultados obtidos, as chapas mais danificadas foram na chapa B FZ 10%. Esta foi a única em que se conseguiu observar danos na chapa porque a tinta tinha pouca aderência em comparação às outras, (tinta saiu, descolou), tendo as restantes tido uma boa aderência. Na chapa C, a tinta contendo 6% de fosfato de cromo e 10% de fosfato de zinco.

Os resultados, de modo geral, foram idênticos entre si, não sendo possível distinguir claramente os efeitos das variações de cada parâmetro. Este facto ocorre mesmo quando se observam diferenças macroscopicamente, o que se deve ao processo de classificação escolhido, que atribui o mesmo resultado a observações que são diferentes, mas não o suficiente para serem integradas em classificações diferentes.

Comparando com os estudos baseados nas medições de impedância eletroquímica, verificou-se que, de um modo geral, existe concordância nas conclusões a que se pode chegar com os resultados de ambos os métodos. O nevoeiro salino provoca corrosão e degradação da película de uma forma mais rápida e intensa, o que provavelmente se deve à temperatura do ensaio e maior concentração salina da solução.

Por outro lado, o método eletroquímico é mais sensível, e permite quantificar as diferenças encontradas para as diversas resinas tanto na resistência da película como no processo de corrosão, o que não é possível no nevoeiro salino, este permite apenas obter a posição relativa das amostras numa escala qualitativa de valores.

5.4 Comparação das técnicas

De modo a comparar os resultados obtidos pelas duas técnicas e ser facilmente observável utilizou-se a HCA (Análise Hierárquica de Aglomerados).

Nas figuras 57, está representada a comparação dos resultados da impedância eletroquímica (EIS) ao longo do tempo com os resultados do nevoeiro salino (CNS) ao fim de 270 horas, em diferentes substratos usando resistência de transferência de carga como parâmetro de avaliação.

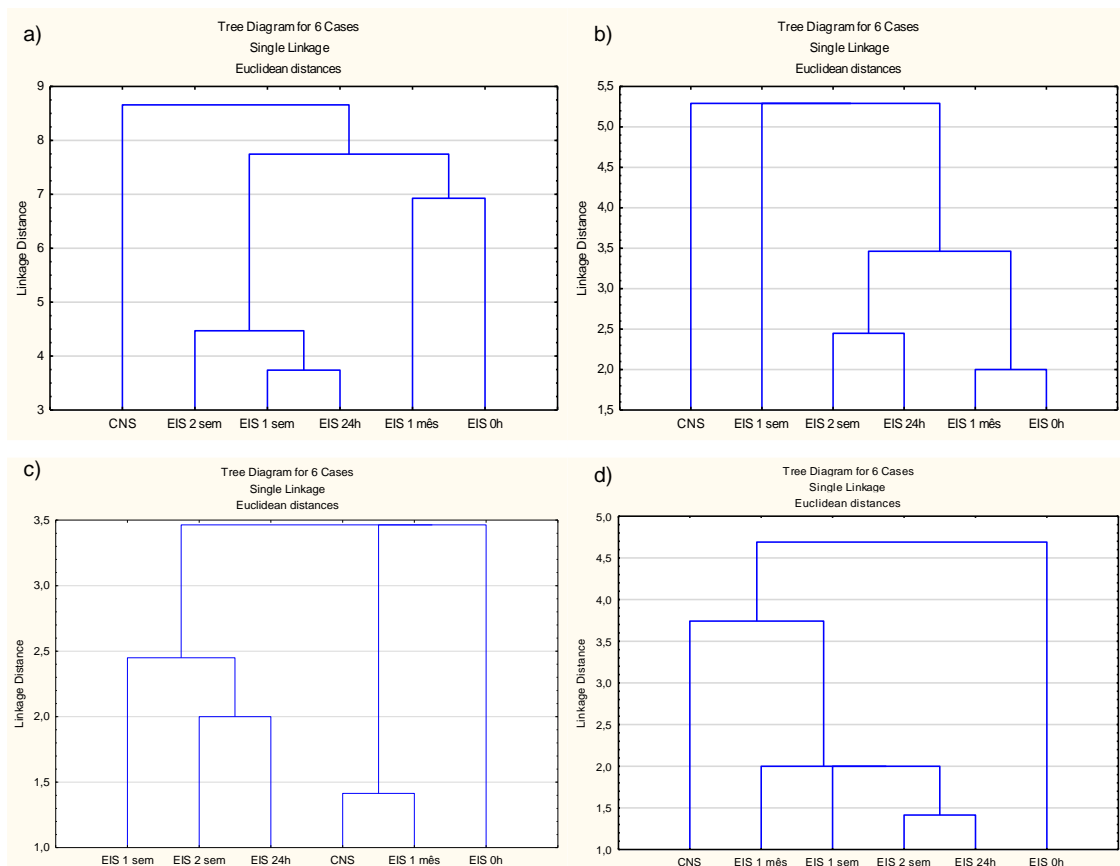


Figura 57.: Comparação das técnicas Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS) e Câmara de Nevoeiro Salino (CNS) por “clusters”, utilizando o parâmetro de transferência de carga para enumerar do melhor ao pior em EIS, a) chapa B resina 1, b) chapa B resina 2, c) chapa C resina 2 e d) chapa D resina 2.

Na figura é possível observar que os resultados obtidos para a amostra de alumínio, tanto na resina 1 como na resina 2, são completamente diferentes com os ensaios de nevoeiro salino, uma vez que os resultados de nevoeiro salino apresentam uma grande distância dos restantes. Por outro lado, na chapa C, os resultados de impedância obtidos ao fim de 1 mês já se assemelham com os resultados de nevoeiro salino, formando um “cluster”. Já na chapa D, os resultados de nevoeiro salino aproximam-se dos resultados de impedância ao fim de 1 mês e de uma semana, mas não tão próximos como a chapa C.

Nas figuras 58, está representado a comparação dos resultados da impedância eletroquímica ao longo do tempo com os resultados do nevoeiro salino ao fim de 270 horas, em diferentes substratos usando capacidade.

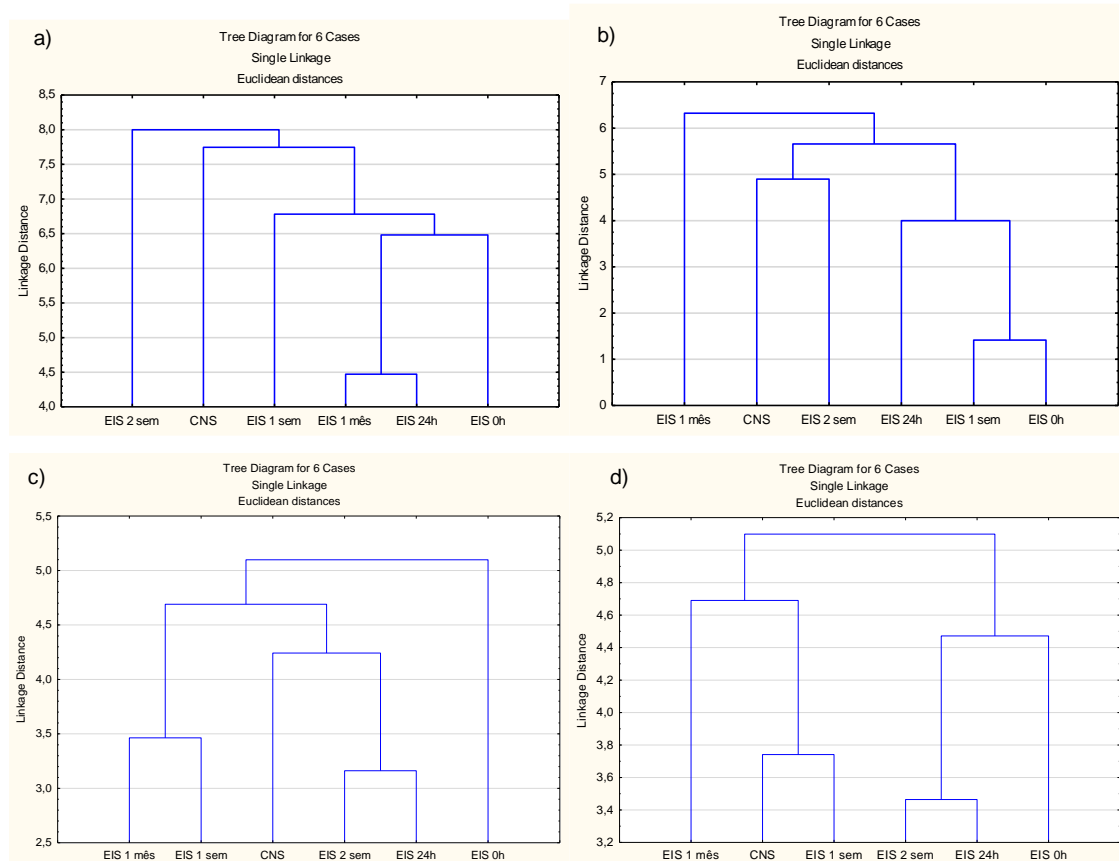


Figura 58: Comparação das técnicas Espetroscopia de Impedância eletroquímica (EIS) e Câmara de Nevoeiro Salino (CNS) por "clusters", utilizando o parâmetro capacidade para enumerar do melhor ao pior em EIS, a) chapa B resina 1, b) chapa B resina 2, c) chapa C resina 2 e d) chapa D resina 2

Com este parâmetro os resultados do nevoeiro salino aproximam-se mais no alumínio. No alumínio resultados da figura 55b), CNS assemelha-se aos resultados de impedância eletroquímica ao fim de duas semanas formando um *cluster*. Na chapa C, os resultados de nevoeiro salino assemelha-se aos resultados de EIS ao fim de 2 semanas e de ao fim de 24 horas. Na chapa D, CNS assemelha-se mais aos resultados da impedância eletroquímica ao fim de 1 semana formando um *cluster*, e de seguida assemelha-se aos resultados ao fim de um mês.

De um modo geral, os resultados vão-se assemelhando aos resultados obtidos na câmara de nevoeiro salino, em ambos os parâmetros utilizados, sendo o último, capacidade, o que obteve mais semelhanças. Em geral, os resultados dos ensaios de nevoeiro ao fim de 270 horas (2 semanas) são mais próximos dos obtidos ao fim de 2 semanas e ao fim de 1 mês dos testes de impedância eletroquímica. Os resultados da impedância eletroquímica ao tempo 0 horas estão sempre muito afastados.

6 Conclusão

Os resultados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica, permitem concluir que a resina epóxi tem um melhor desempenho que a resina fenólica, tanto no substrato ferroso como no substrato de alumínio.

No estudo da influência dos pigmentos anticorrosivos, na resina fenólica, os resultados variam nos diferentes substratos. No alumínio a tinta contendo Crómio (VI) é a que oferece pior desempenho inicial, mas no fim é uma das melhores enquanto, que no ferro, a tinta contendo pigmento Crómio (VI) é constantemente uma das piores. Nesta resina e com os pigmentos anticorrosivos usados, o seu desempenho varia consoante o substrato onde é aplicado, mas o seu comportamento é capacitativo em todas as frequências.

Na resina epóxi, os resultados também variam, mas não tanto como na resina fenólica. No alumínio, inicialmente a tinta contendo fosfato de crómio é uma das melhores, mas torna-se numa das piores no fim, nos restantes substratos, a tinta contendo o fosfato de crómio é uma das piores. A tinta contendo os pigmentos ZMP foi a melhor em todos os substratos com a resina epóxi. Nesta resina, as tintas anticorrosivos usadas não variam o seu desempenho consoante o substrato onde é aplicado, com a exceção da tinta contendo o pigmento CP.

No estudo da variação da concentração dos pigmentos, os pigmentos com melhor desempenho nos substratos foi 6% fosfato de crómio e 10% fosfato de zinco.

Comparando os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e por corrosão acelerada em câmara de nevoeiro salino, verifica-se uma correlação entre os resultados obtidos pelos dois métodos. No entanto, as condições em nevoeiro salino provocam uma corrosão e degradação da tinta e da chapa mais rápida e intensa, o que provavelmente se deve à temperatura do ensaio.

No futuro, é de grande interesse continuar o estudo dos pigmentos anticorrosivos de modo a conhecer e estabelecer os seus mecanismos de ação, estudar o comportamento das tintas com o corte na chapa tal como na câmara de nevoeiro salino e/ou com a temperatura controlada, continuar os estudos de modo a estabelecer e conhecer melhor os mecanismos contra a corrosão e investir no planeamento de modo a permitir um desenvolvimento de formulações anticorrosivas mais eficazes e com menor custo.

7 Bibliografia

- [1] “Paint and Coatings Industry Overview - Chemical Economics Handbook,” *IHS Markit*, junho 2021.
- [2] “Global Paints and Coatings Market to Witness 4.2% CAGR during 2020-2030,” *P&S Market Research*.
- [3] “História dos Laboratórios TSL,” [Online]. Available: <http://www.tsl.pt/empresa/historia-3>. [Acedido em 7 junho 2021].
- [4] TSL - Portugal Tintas, Lda, *Brochura TSL*, 2021.
- [5] Norma ISO 4618:2014, “Paint and varnishes – Terms and definitions.
- [6] J. L. Nogueira, Noções básicas de tintas e vernizes, vol. I, ED. AUTOR, 2009.
- [7] C. A. E. d. F. d. Tintas, “CEPE - About the industry,” [Online]. Available: <https://www.cepe.org/about-the-industry>. [Acedido em 07 06 2021].
- [8] I. P. Soares, “Otimização de revestimentos industriais através de planeamento de experiências,” Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2016.
- [9] A. A. C. Bastos, “Comportamento Anticorrosivo de Tintas de Base Aquosa Aplicadas em Substratos Ferrosos, Estudo por Espectroscopia de Impedância Electrquímica,” Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1999.
- [10] Y. Xu, L. Guo, H. Zhang, H. Zhai e H. Ren, “Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin,” *RSC Advances*, vol. 9, nº 50, pp. 28924-28935, 2019.
- [11] A. F. Ang, Z. Ashaari, S. H. Lee, P. M. Tahir e R. Halis, “Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels - A review,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 95, p. 102408, 2019.
- [12] J. Murphy, the Reinforced Plastics Handbook, 2nd ed., Oxford, England: Elsevier Advanced Tecnology, 1998.

- [13] S. G. Borges, "Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novalaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão," Porto Alegre, 2004.
- [14] Handbook of fiberglass and advance plastics composites, New York: Van Nostrand Reinhold company: G. Lubin, 1969.
- [15] M. P. Stevens, Polymer Chemistry - An introduction, 3ª ed., Oxford university press, Inc, 1999.
- [16] K. Hood, Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers - Step Polymerization, vol. 5, Oxford: Pergamon Press, 1988, pp. 667-699.
- [17] S. R. Sandler e K. Wolf, Polymer Synthesis, vol. II, Orlando: Academic Press Inc., 1977, pp. 75-113.
- [18] "Wikipédia - a enciclopédia," 17 Julho 2019. [Online]. Available: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Síntese_Poliepóxido.png. [Acedido em 2021].
- [19] M. Amaro, "Estudo Comparativo de Tintas para Fachadas, Volume I," Universidade Técnica de Lisboa, Tese de Mestrado, 2007.
- [20] W. Freitag e D. Stove, "Paints Coatings and Solvents," 2ª edição Wiley-VCH, 1998.
- [21] S. Carvalho e J. L. Nogueira, "As características das tintas e as características dos polímeros com que são formuladas, Química," *Sociedade Portuguesa da Química*, pp. 24-30, 2004.
- [22] D. D. I, "Environmentally based coatings reformulation: a cost effective, low risk approach," nº 24, pp. 55-66, 1994.
- [23] "The toxicology of glycol ethers and its relevance to man: an up-dating of ECETOC technical report nº4, Technical report nº17," em *ECETOC-European Chemical Industry Ecology & Toxicology*, Bruxelas , 1985.
- [24] M. T. A., "New developments in binders for water-based, high solids and powder paints as preventive possibilities to meet the requirements of the coming council directive, Double Liaison," 1997, pp. 490-491.
- [25] C. Canning, "The powder coating market," em *Coatings World*, Março 1998.

- [26] M. J. P. M. Santana, “Estudo de novas tecnologias para o desenvolvimento de um esmalte DTM aquoso de elevado desempenho,” Tese de Mestrado da Faculdade de Engenharia da Faculdade do Porto, 2018.
- [27] H. L. Jr, “Corrosion of painted metals - a review,” *Corrosion*, pp. 374-383, julho 1982.
- [28] K. E. Heusler, D. Landolt e S. Trasatti, “Electrochemical Corrosion Nomenclature,” *Pure & Applied Chemistry*, vol. 61, nº 1, pp. 19-22, 1989.
- [29] “European Foudation Centre,” [Online]. Available: <http://www.efc.be/Pages/default.aspx>.
- [30] “DTCPM,” [Online]. Available: http://www.spmateriais.pt/corrosaoe protecao/?page_id=24. [Acedido em junho 2021].
- [31] E. Bardal, “Corrosion and Protection,” USA, Springer, 2003.
- [32] A. R. B. d. Oliveira, “Estudo Eletroquímico da corrosão de aço revestido com liga AL90Si10,” Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2011/2012.
- [33] “Inspectioneering,” *NACE International study estimates global cost of corrosion at 2,5\$ trillion*, 8 Março 2016.
- [34] F. Montemor, “Jornal I,” 29 Janiero 2019. [Online]. Available: <https://ionline.sapo.pt/644252>. [Acedido em 2021].
- [35] V. Cicek e B. Al-Numan, *Corrosion Chemistry*, USA: Scrivener & Wiley, 2011.
- [36] K.-H. Grote e E. Antosson, *Springer Handbook of Mechanical Engineering*, Würzburg: Springer, 2008.
- [37] J. A. N. d. Carvalho, “Corrosão em Aços Inoxidáveis,” em *Capítulo 8 - Corrosão Galvânica*, Abinox.
- [38] P. Roberge, *Corrosion Engineering Principles and Praticce*, The McGraw-Hill, 2008.
- [39] M. Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Singapore, 1987.

- [40] V. Gentil, *Corrosão*, 4ª ed , 2003.
- [41] R. A. B. E. E. Stansbury, "Fundamentals of electrochemical corrosion," em *ASTM International*, 2000.
- [42] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas e D. A. Wicks, *Organic Coatings: Science and Tecnology*, 3ª ed, John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [43] "CIMM," [Online]. Available: https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6347-corroso-em-gua-doce#.UiUU3hvVC_Y. [Acedido em 17 julho 2021].
- [44] "Agência Europeia do Ambiente," 29 Maio 2019. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/pt/themes/industry/intro>. [Acedido em 2021].
- [45] C. Europeia, "Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões," Bruxelas, 2021.
- [46] S. C. J. Attwood, "Corrosion and coatings," *JOCCA*, vol. 75, nº 4, pp. 128-137, 1992.
- [47] N. L. Thomas, "The barrier properties of paint coatings," *Progress in Organic Coatings* , vol. 19, nº 2, pp. 101-121, 1991.
- [48] P. Novák, "4.24 - Anodic Protection," em *Shreir's Corrosion* , Tony Richardson, Elsevier ,1ª ed, 2009, pp. 2857-2889.
- [49] R. S. Silva, "Tinta Inteligente na Proteção Anódica de Aço Carbono," Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [50] J. Bieleman, *Additives for Coatings*, Wiley-VCH, 291-395, 2000.
- [51] J. V. Koleske, *Paint and Coating Testing Manual*, 1916 race street, Philadelphia, PA 19103: 14 edition of the gardner-sward handbook.
- [52] J. V. Koleske, *Paint and Coating Testing Manual*, 1916 race street, Philadelphia, PA 19103 : 15 Edition of the gardner-sward handbook,.
- [53] European Committee for Standardization, *EN 12873-3*, 2019.

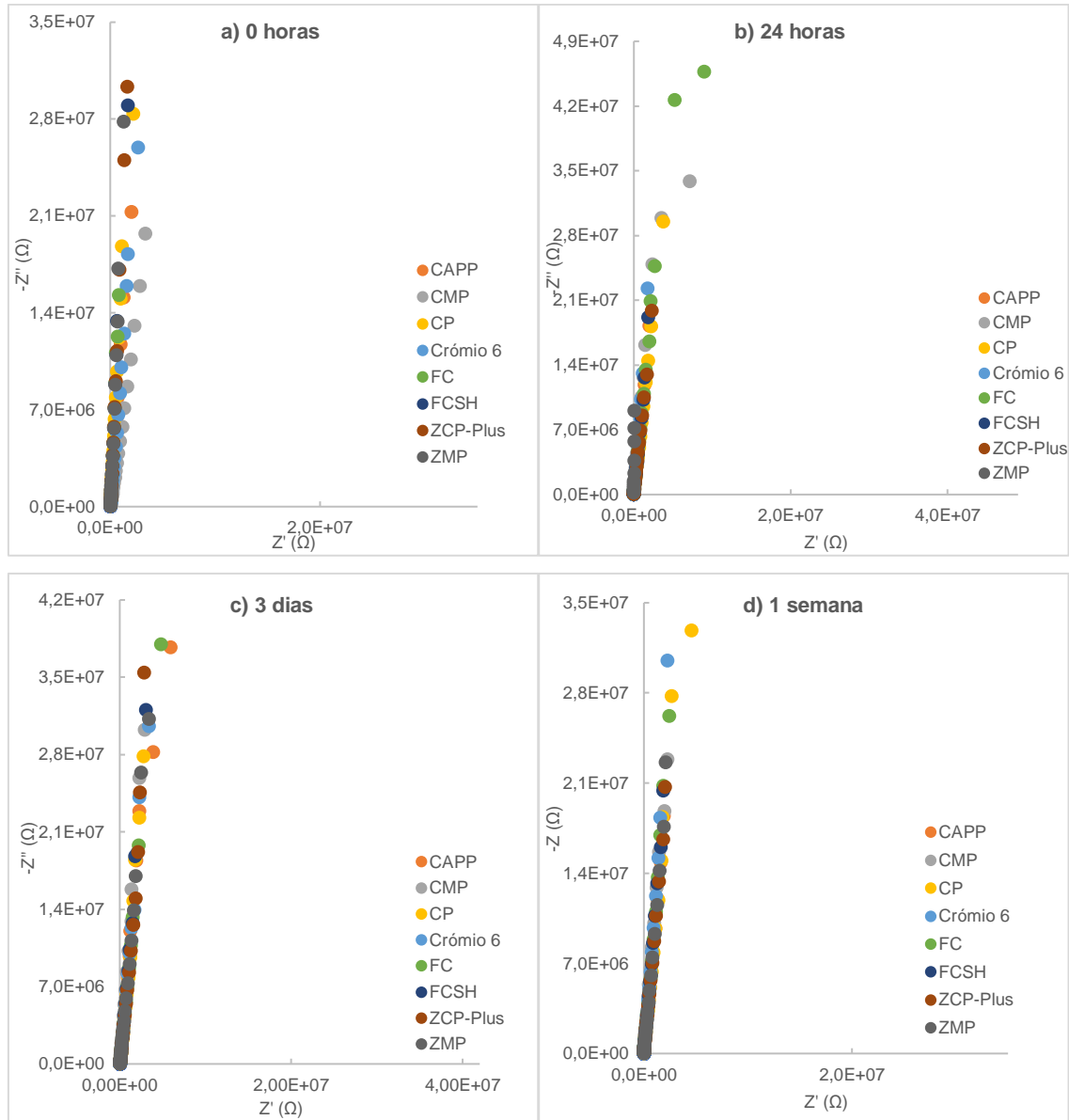
- [54] J. G. Castán, *Pigmentos para pinturas*, AETEP, 2006.
- [55] M. V. d. S. Romualdo, “Estudo de inibidores sintéticos de corrosão para aço 1020 em meios altamente corrosivos,” Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Química, Departamento de Química, 2012.
- [56] F. N. Grosser, “Inibidores orgânicos de corrosão - estudos com compostos naturais obtidos de diversas espécies de mentas,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.
- [57] F. M. d. Silva e L. W. C. Paes, “Estudo teórico da eficiência de inibidores orgânicos de corrosão derivados do benzimidazol,” *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*, 2018.
- [58] “Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete,” *Ibracon Structures and Materials Journal*, vol. 8, nº 4, pp. 529-546, 2015.
- [59] H. H. Hernández, A. M. R. Reynoso, J. C. T. González, C. O. G. Morán, J. G. M. Hernández, A. M. Ruiz, J. M. Hernández e R. O. Cruz, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels*, 2020.
- [60] A. R. d. Santos, “Análise por impedância eletroquímica "on-line" de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC),” Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, São Paulo, 2007.
- [61] D. Loveday, P. Peterson e B. Rodgers, “Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy,” em *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Gamry Instruments, PA, JCT Coatings Tech, 2004, pp. 46-52.
- [62] W. J. S. Gouveia, “Estudo de revestimentos híbridos de sol-gel na proteção de ligas de alumínio para a construção civil,” Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2013.
- [63] *ASTM B-117, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*.

- [64] Y. Wan, E. Macha e R. Kelly, "Modification of ASTM B117 Salt Spray Corrosion Test and Its Correlation to Field Measurements of Silver Corrosion," *CORROSION*, vol. 68, nº 3, 2012.
- [65] *ASTM D 714, Standart Test Method for Evaluation of blistering of paints.*
- [66] *ASTM D 610, Standart Test Method for Evaluation degree of rusting painted steel surfaces.*
- [67] M. Khan, Q. Wang e M. Fitzpatrick, "Atomic force microscopy (AFM) for materials characterization," em *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 1-16.
- [68] D. Johnson, D. Oatley-Radcliffe e N. Hilal, "Atomic Force Microscopy (AFM)," em *Membrane Characterization*, 2017, pp. 115-144.
- [69] M. M. Sena e R. J. Poppi, "Como explorar grandes conjuntos de dados químicos," em *Introdução à Quimiometria*, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas Da Universidade Federal de Minas Gerais, pp. 1-62.
- [70] U. -. C. Largo, "Capítulo 4 Análise de Clusters," [Online]. Available: <https://smolski.github.io/livroavancado/analise-de-clusters.html>. [Acedido em 4 Janeiro 2021].
- [71] D. N. a. P. Klapetek, "Gwyddion," 12 Novembro 2021. [Online]. Available: <http://gwyddion.net>.
- [72] K. Weiss, "Paint and Coatings: A mature industry in transition," *Progress in Polymer Science. Elviesier*, vol. 22, pp. 203-245, 1991.
- [73] F. L. Fragata, "Tintas para uso industrial," em *1º Encontro de Corrosão e Proteção Argentino-Brasileiro*, Foz do Iguaçu, Brasil, 1988.
- [74] M. Rodríguez, J. Gracenea, A. Kudama e J. Suay, "The influence of pigment concentration (PVC) on the properties of an epoxy coating Part I. Thermal and mechanical properties," *Prog. Organic Coatings*, vol. 50, pp. 62-67, 2004.
- [75] R. Lewarchick, *Acilylic Resin Fundamentalis*, 22 Abril 2016.

- [76] R. S. Melo e F. Maia, "Evaluation the Use Equivalent Circuits in Analysis of Electrochemical Impedance the Anticorrosive Coatings," *Faculdade Salesiana*, 2016.
- [77] R. Lewarchik, "Prospector, Effect of Pigment Volume Concentration on Coatings Properties – Part II," 15 agosto 2014. [Online]. Available: <https://knowledge.ulprospector.com/795/pc-pigment-volume-concentration-part-ii/>. [Acedido em 18 06 2021].

Anexo 1 – Gráficos da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

1.1 Pigmentos Anticorrosivos ao longo do tempo



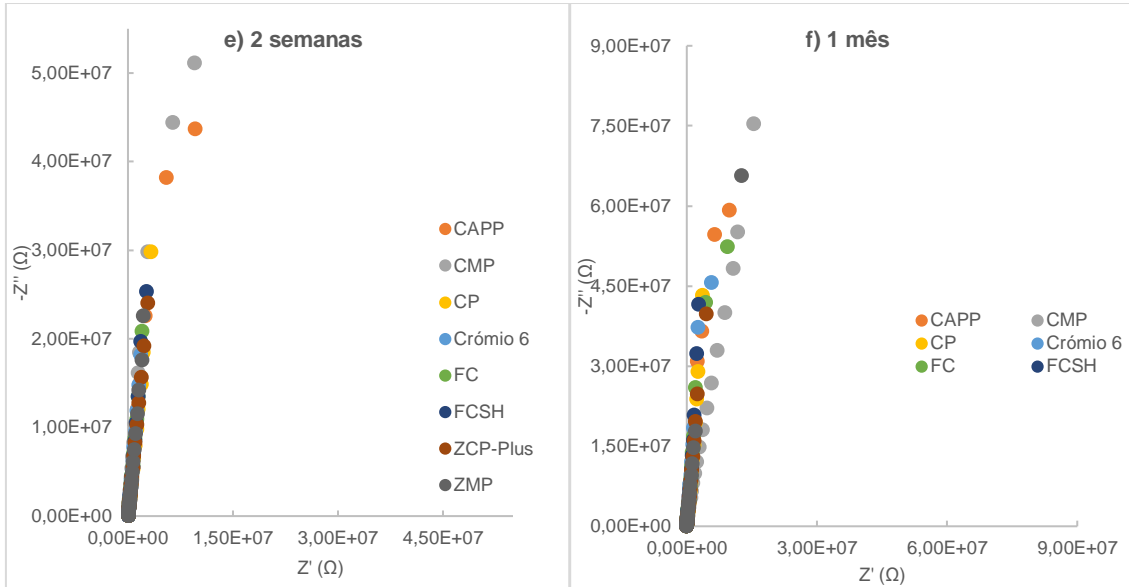
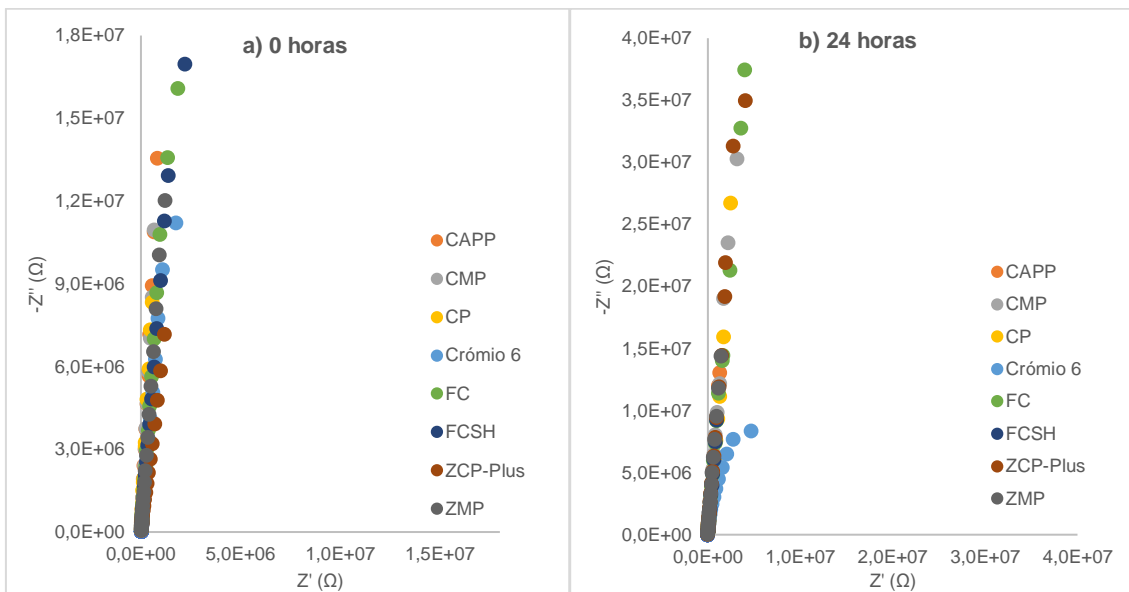


Figura 59: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 1 chapa B ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 3 dias, d) 1 semana, e) 2 semanas e f) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.



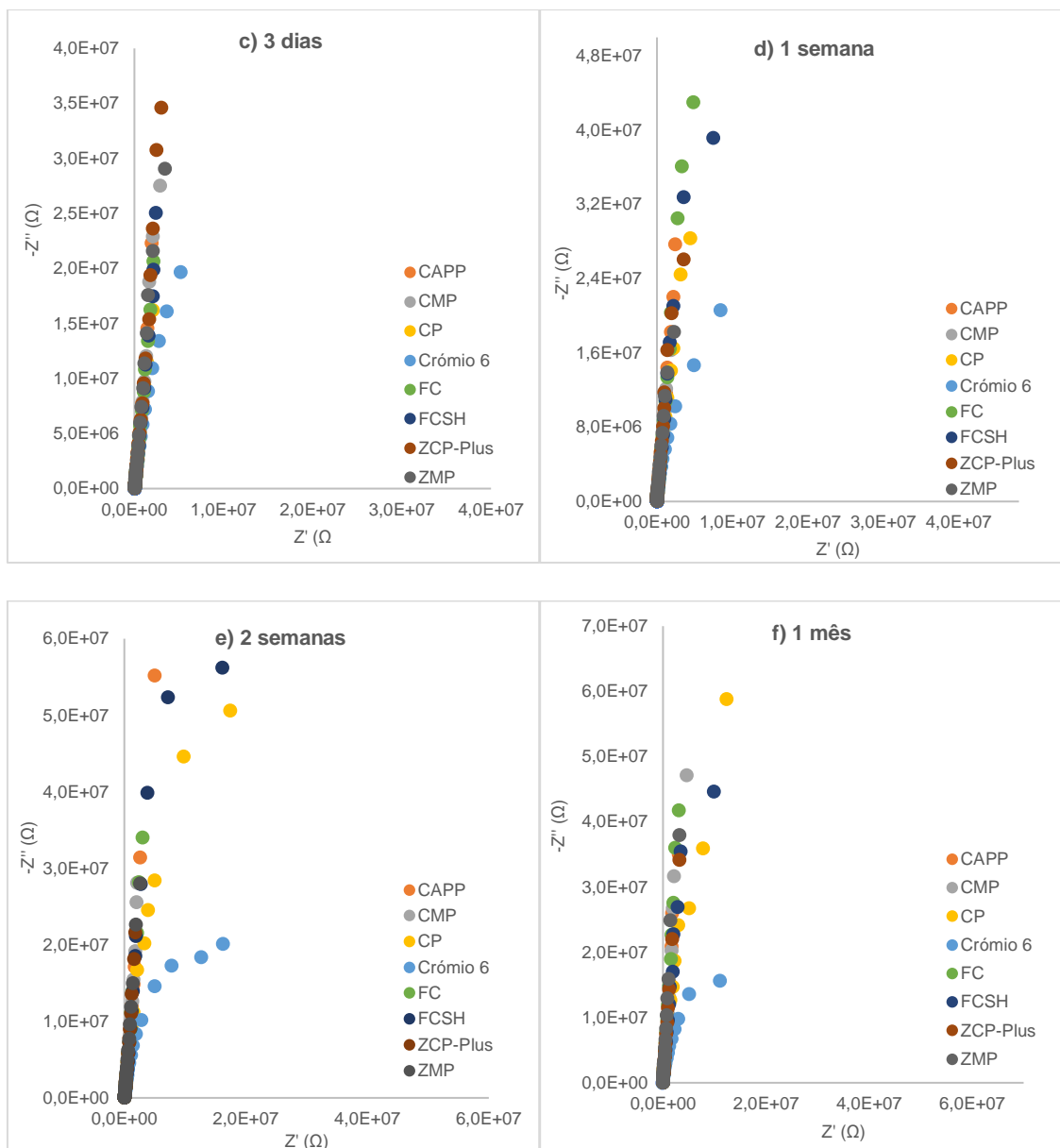


Figura 60: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 1 na chapa C ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 3 dias, d) 1 semana, e) 2 semanas e f) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.

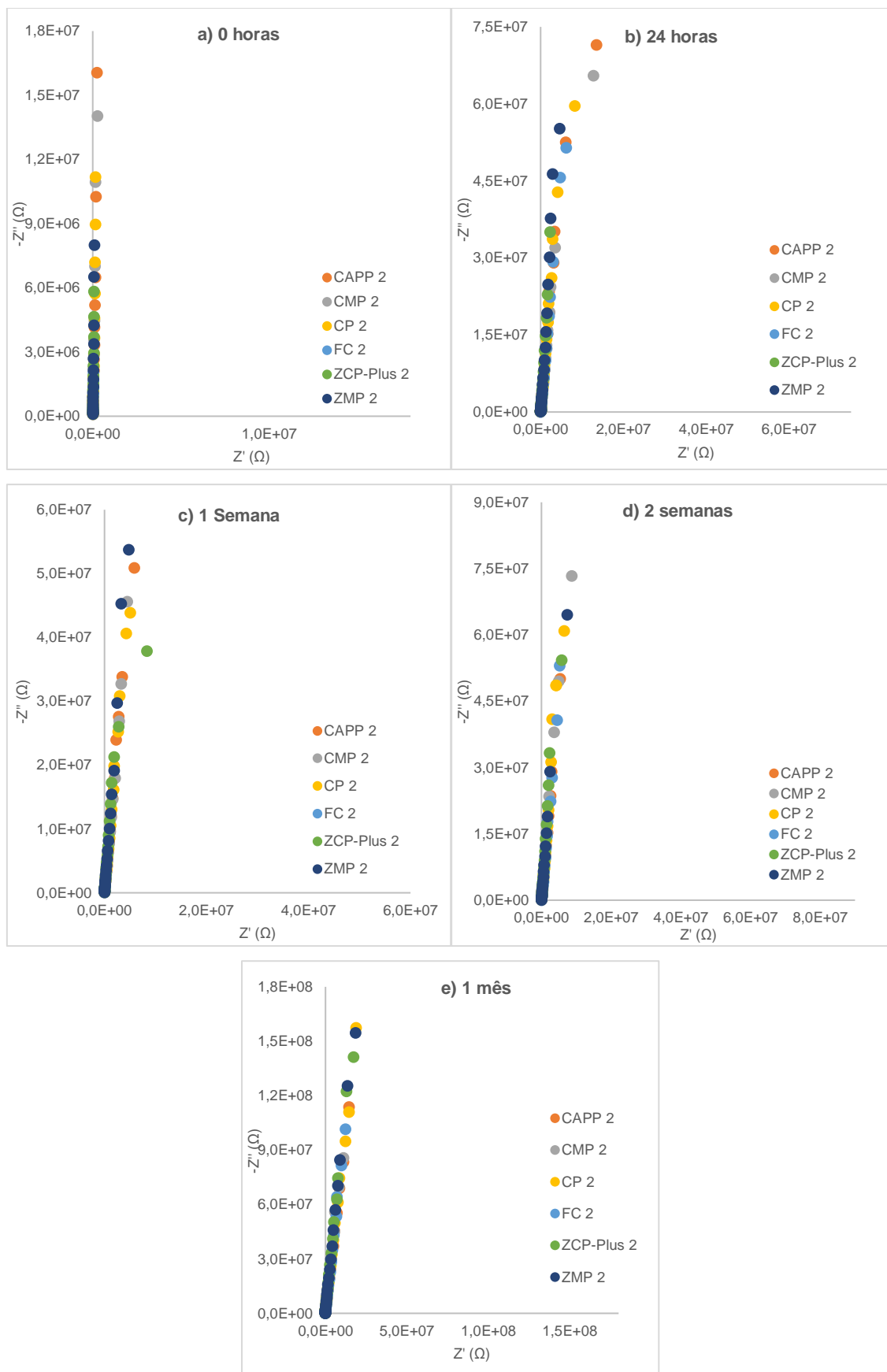


Figura 61.: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 2 na chapa B ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.

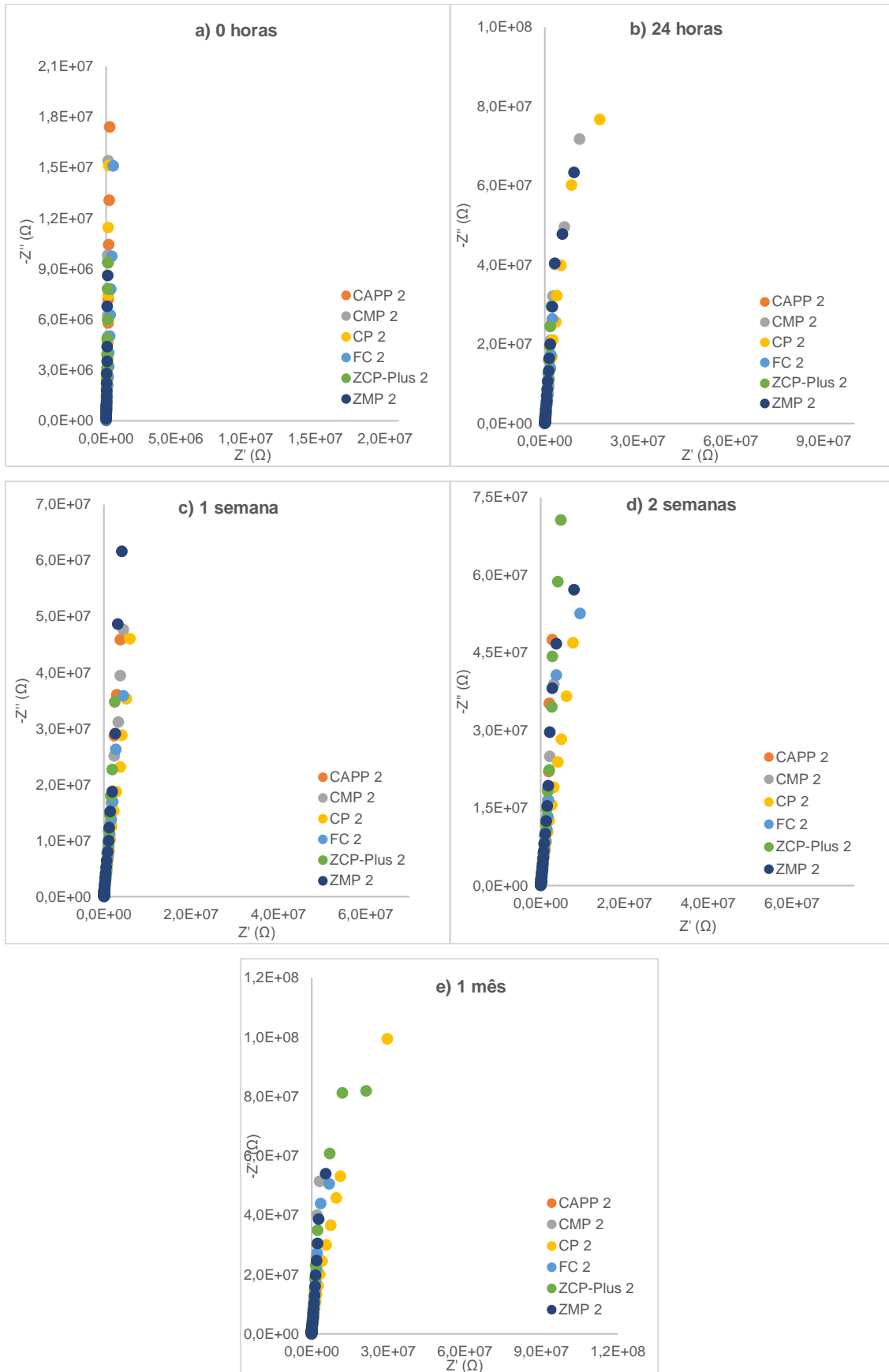


Figura 62.: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 2 na chapa C ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.

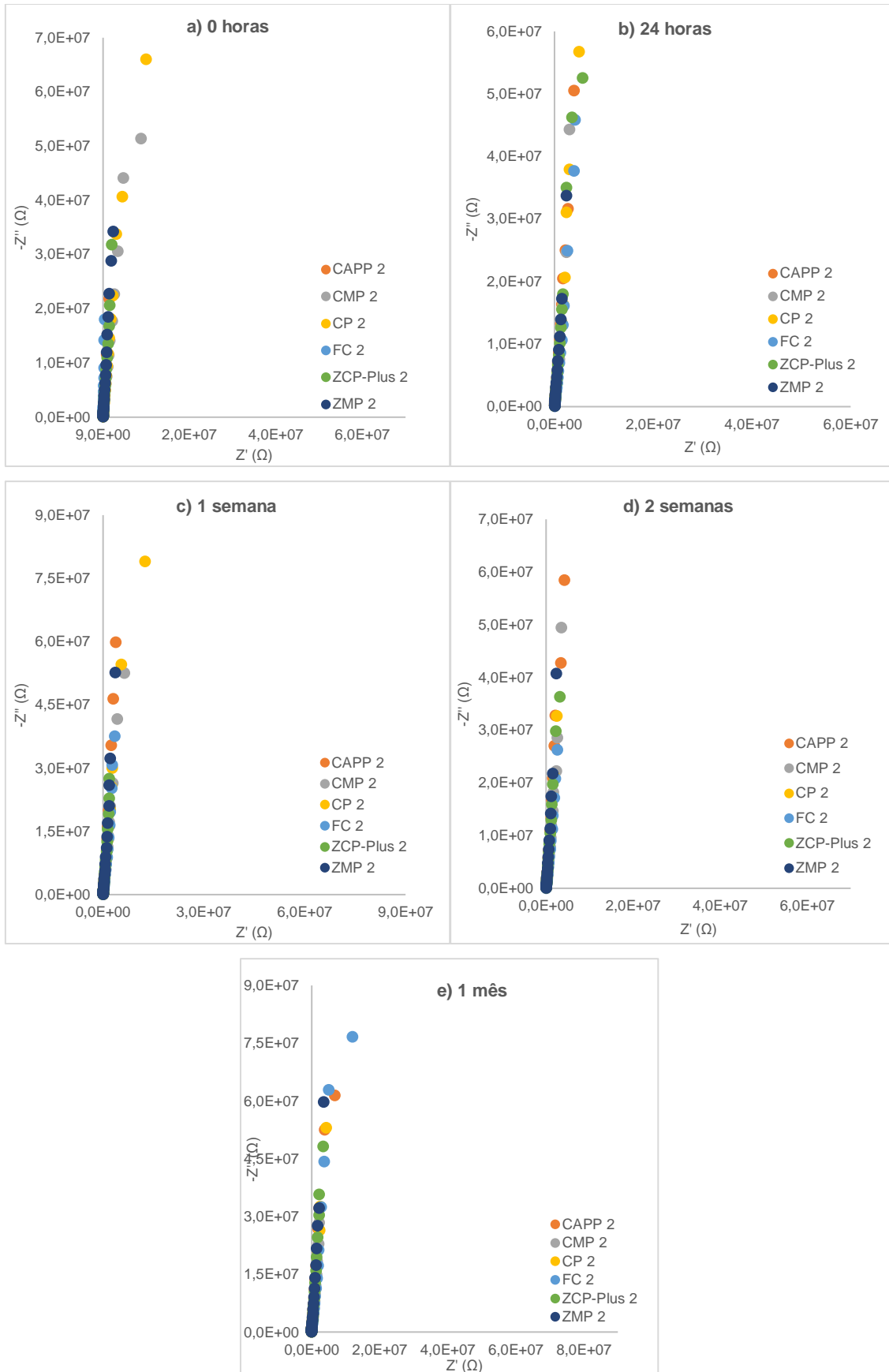


Figura 63: Diagrama de Nyquist de todos os pigmentos anticorrosivos na resina 2 na chapa D ao longo do tempo, a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês, em que a tinta teve em contacto com o eletrólito.

1.2 Variação da concentração dos pigmentos anticorrosivos

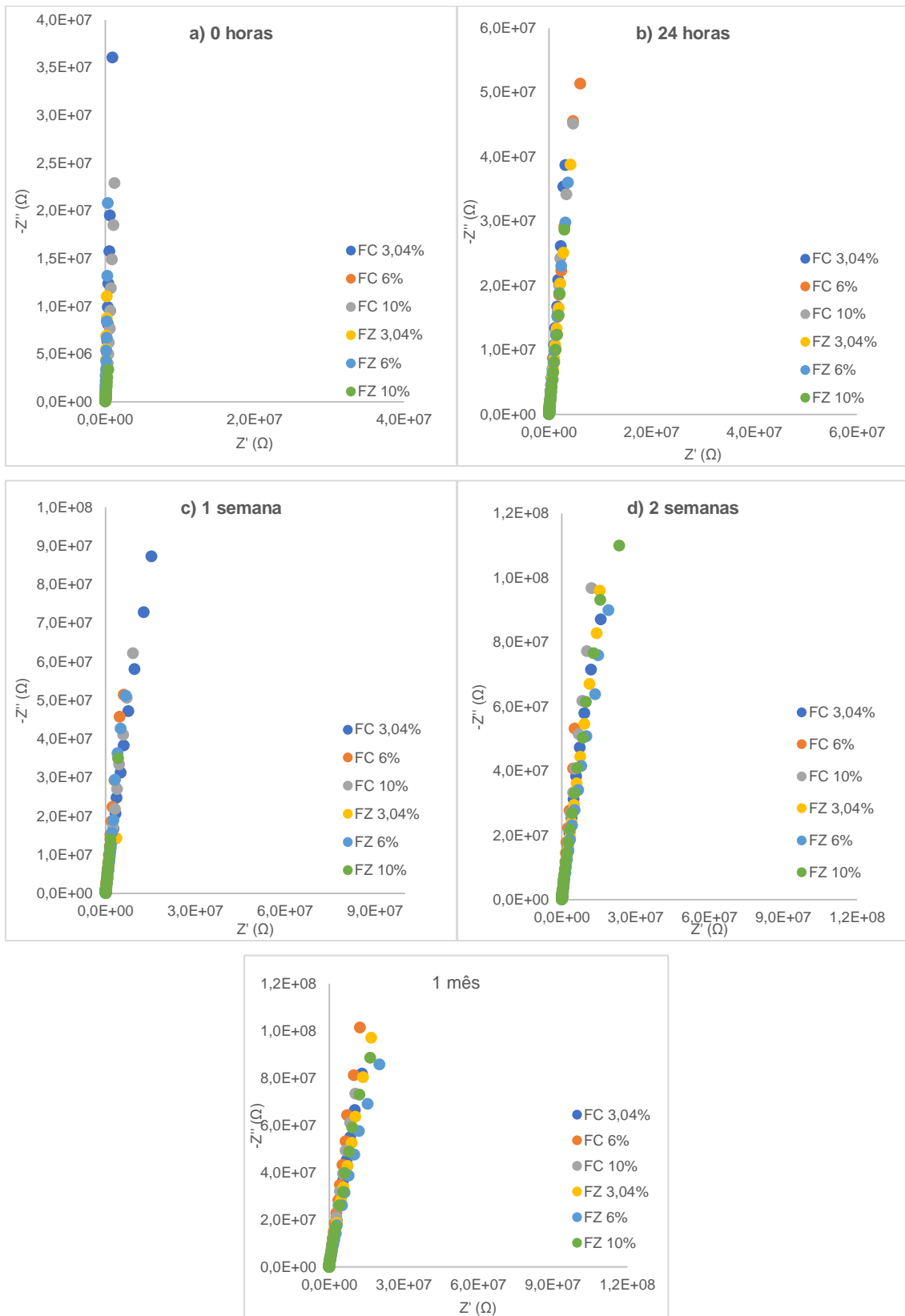


Figura 64.: Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês para os pigmentos: fosfato de cromo, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10% e fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa B, ao longo do tempo.

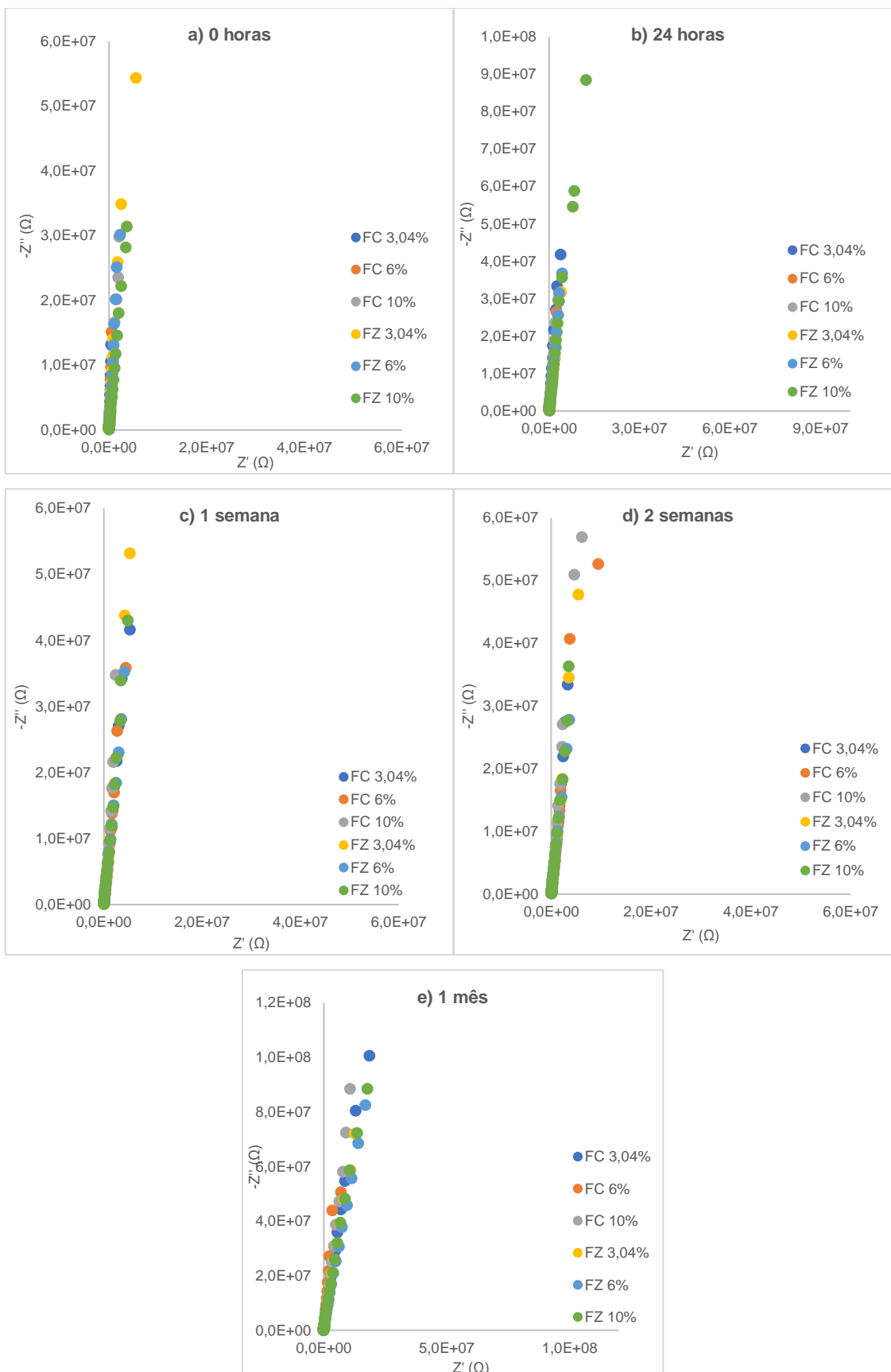


Figura 65: Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês para os pigmentos: fosfato de cromo, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10% e fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa C, ao longo do tempo.

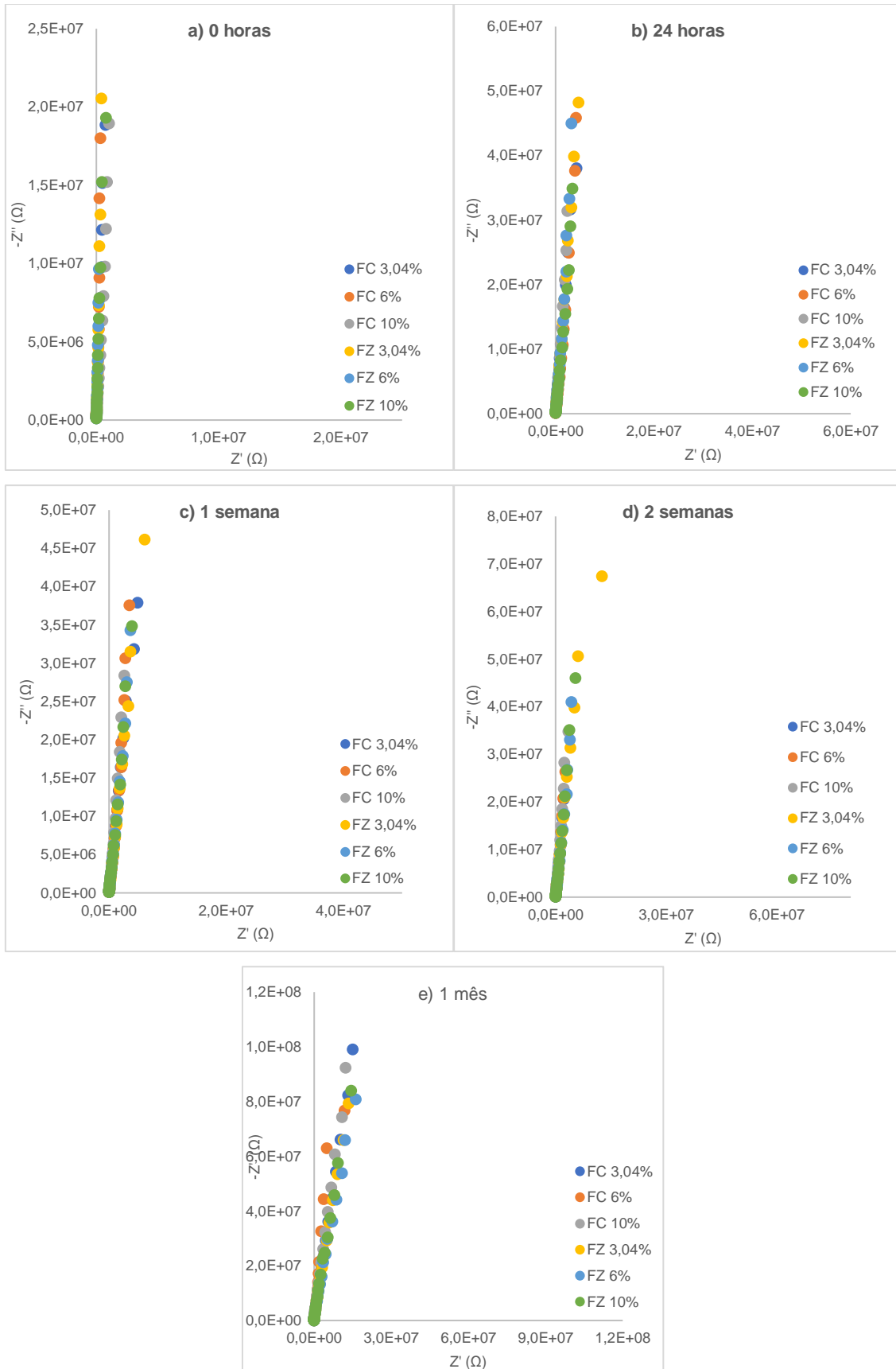
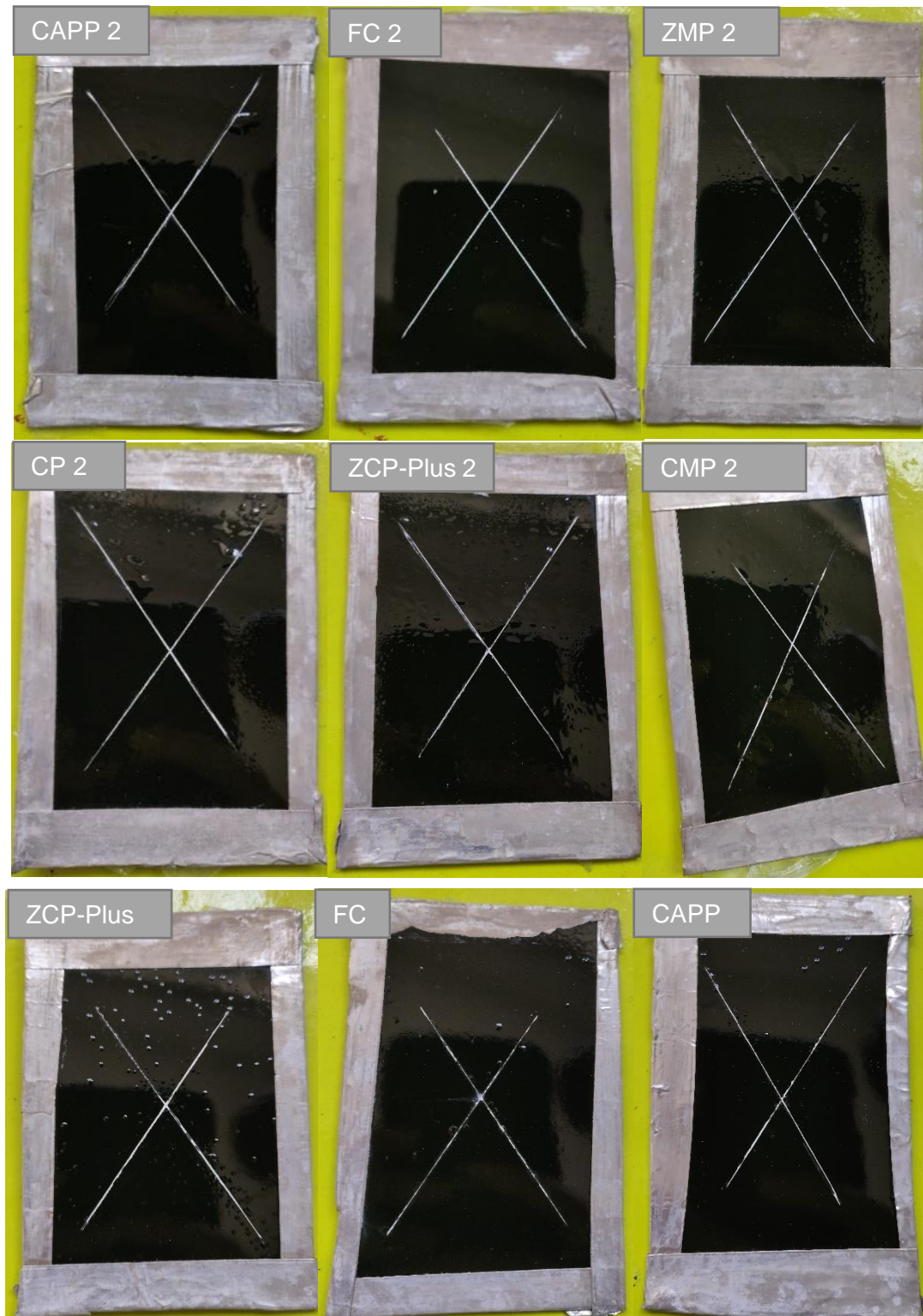


Figura 66.: Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 24 horas, c) 1 semana, d) 2 semanas e e) 1 mês para os pigmentos: fosfato de cromo, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10% e fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa D, ao longo do tempo.

Anexo 2 – Imagens/Fotografias das chapas após nevoeiro salino

2.1 Pigmentos Anticorrosivos em diferentes substratos após o nevoeiro salino



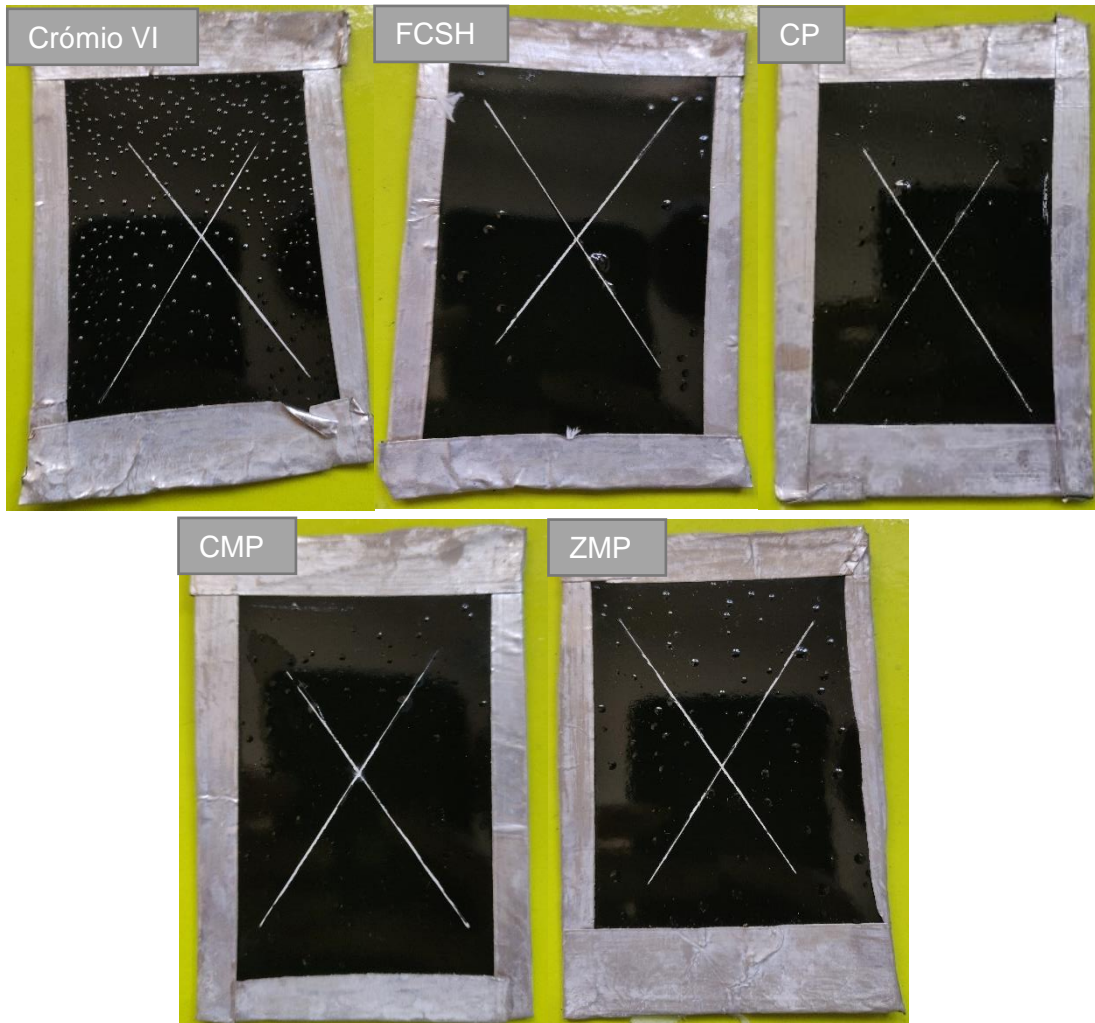
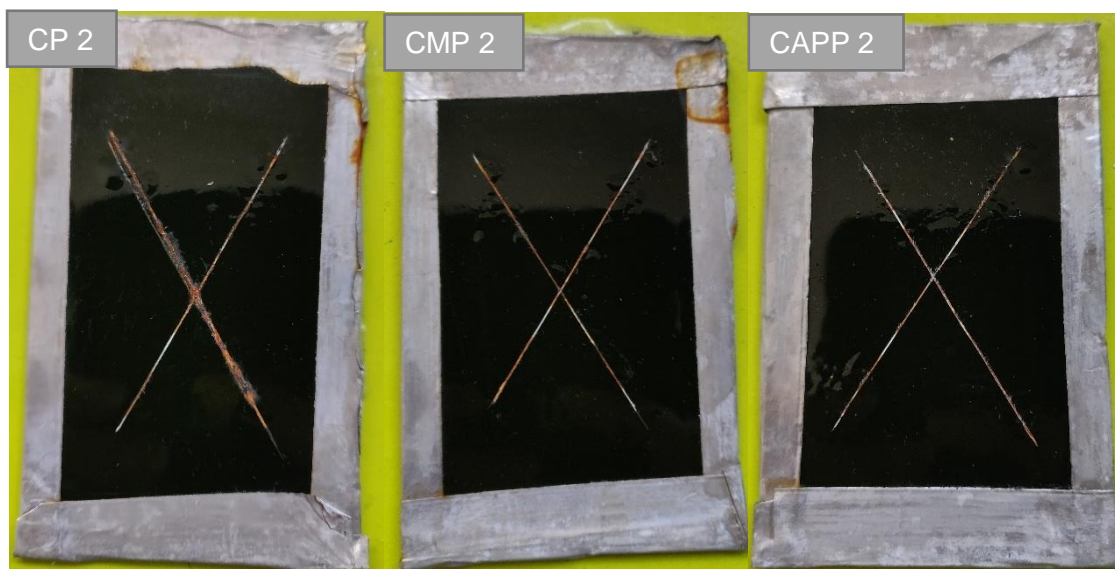


Figura 67.: Resultado das chapas B ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.



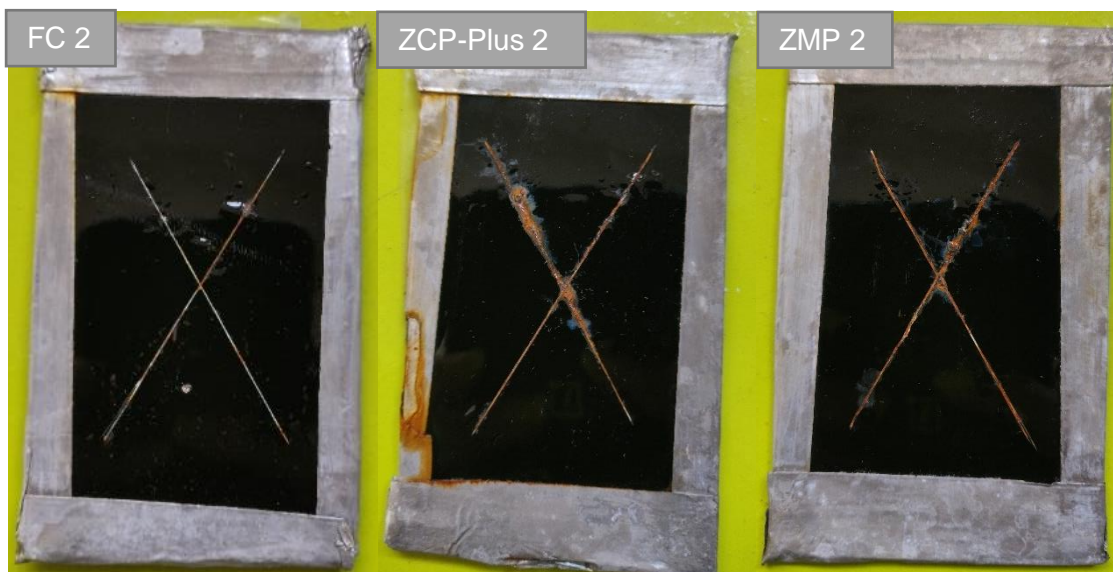


Figura 69: Resultado das chapas C ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.



Figura 68: Resultado das chapas D ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.

2.2 Variação das concentrações do pigmento em diferentes substratos após o nevoeiro salino

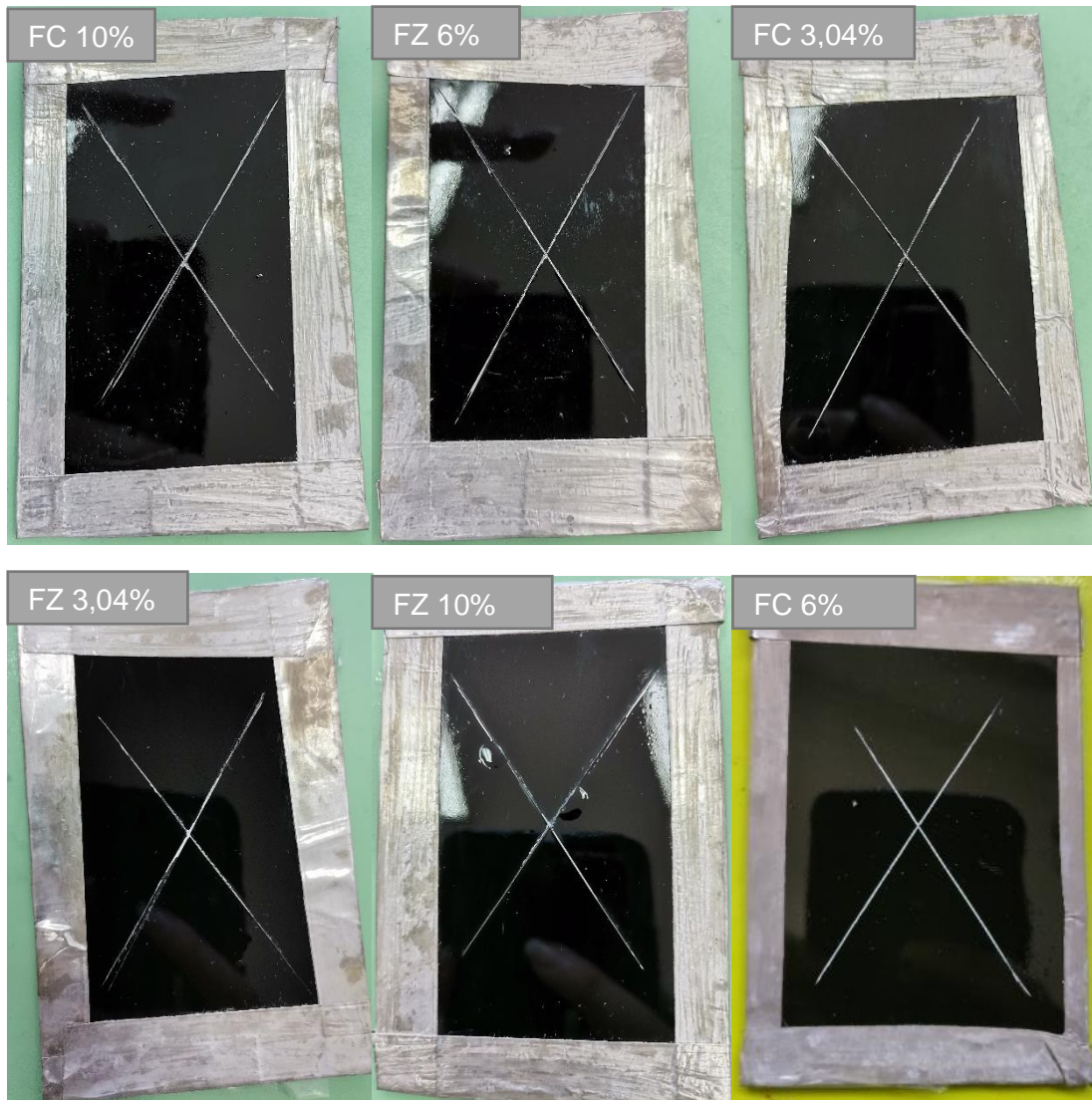
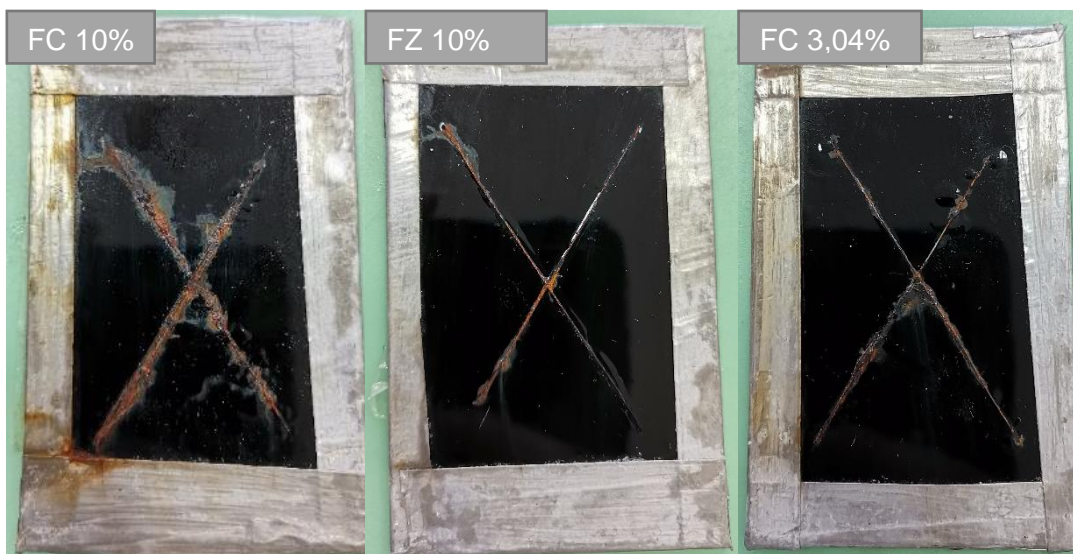


Figura 70.: Resultado das chapas B ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.



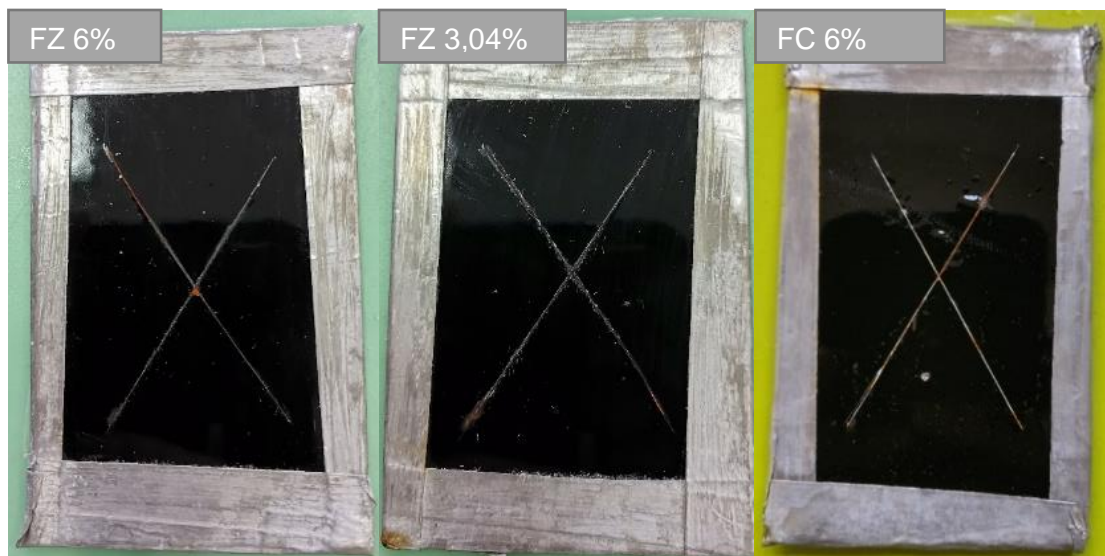


Figura 71.: Resultado das chapas D ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.

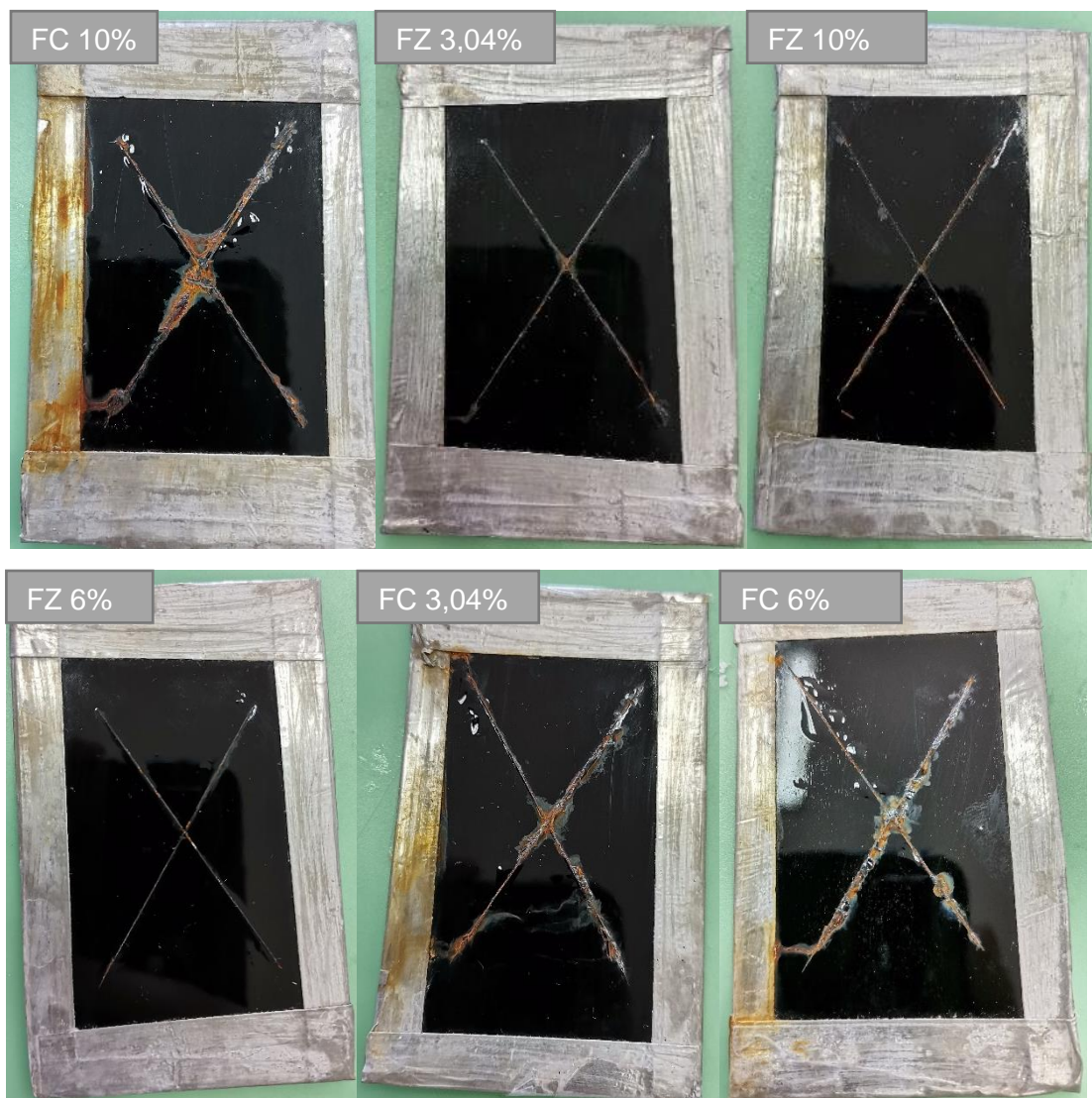


Figura 72.: Resultado das chapas C ao fim de 270 horas na câmara de nevoeiro salino.

Anexo 3 – Resultados da chapa D

3.1 Resultados a Impedância eletroquímica da chapa D.

Na figura 73, estão representados os resultados obtidos da chapa D e na tabela 31 os resultados dos ajustes numéricos dos diagramas.

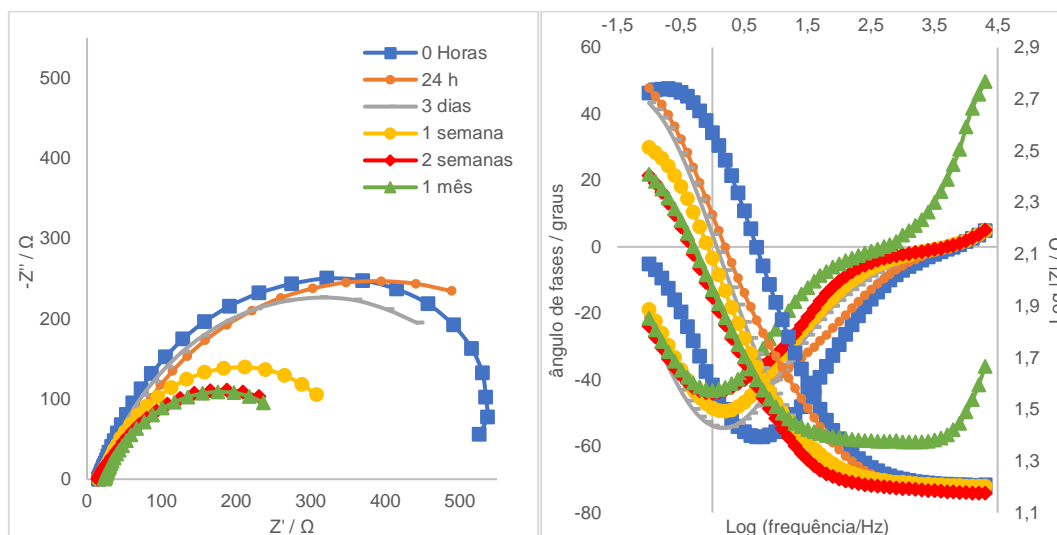


Figura 73: Diagramas de Nyquist e Bode para o substrato de chapa D limpo para diversos tempos.

Tabela 31: Resultados dos testes realizados ao longo do tempo da chapa D.

	R_s / Ω	R_p / Ω	CPE
0 horas	15,8	962,2	0,718
24 horas	29,2	727,8	0,844
3 dias	14,8	496,6	0,864
1 semana	16,0	381,9	0,824
2 semanas	15,1	377,7	0,693
1 mês	23,6	282,3	0,833

Na figura 74 estão representados os diagramas de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos com comportamentos diferentes ao longo do tempo na resina 2 na chapa D.

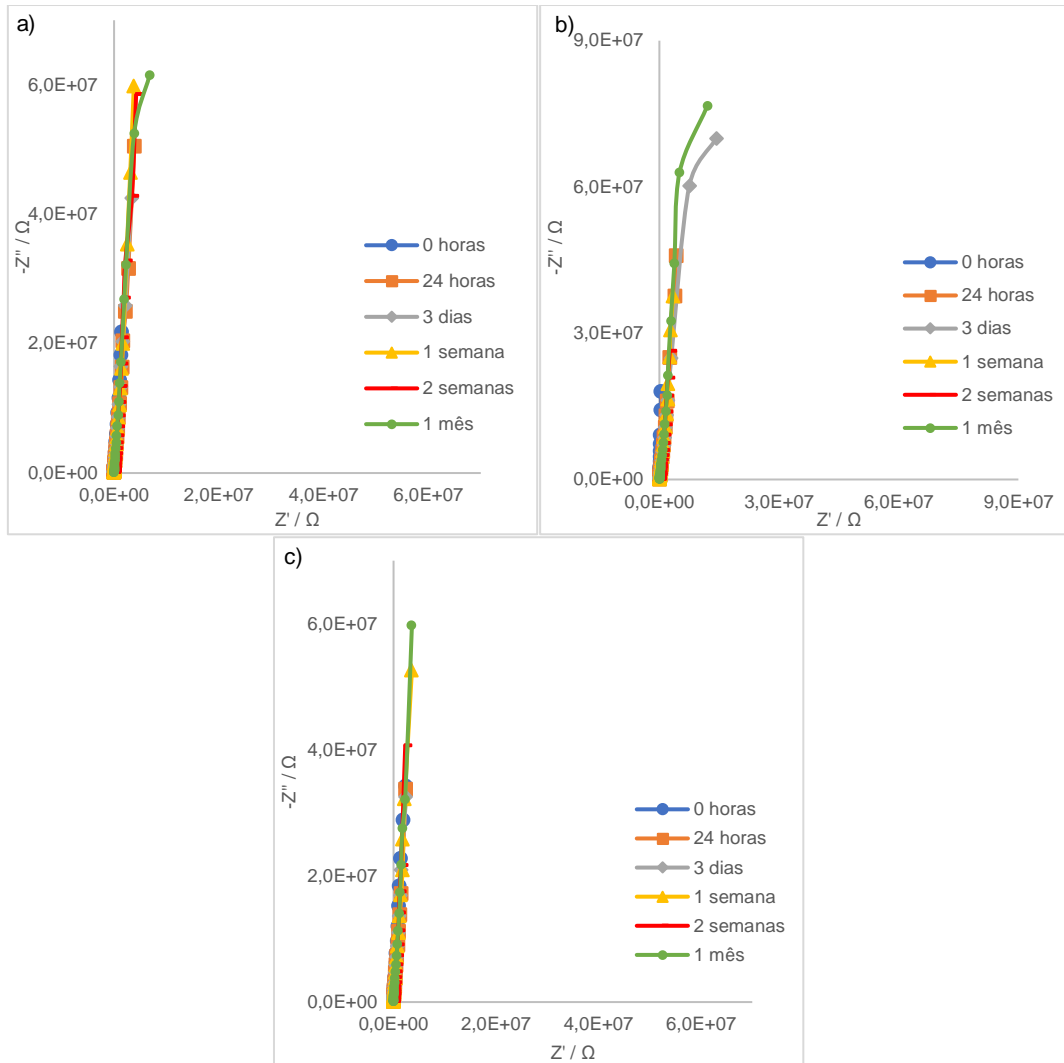


Figura 74.: Diagrama de Nyquist dos pigmentos a) CAPP, b) FC e c) ZMP na chapa D ao longo do tempo, na resina 2.

Na figura 75, estão representados os diagramas de Nyquist para todos os pigmentos, às 0 horas, 2 semanas e 1 mês, na resina 2 na chapa D.

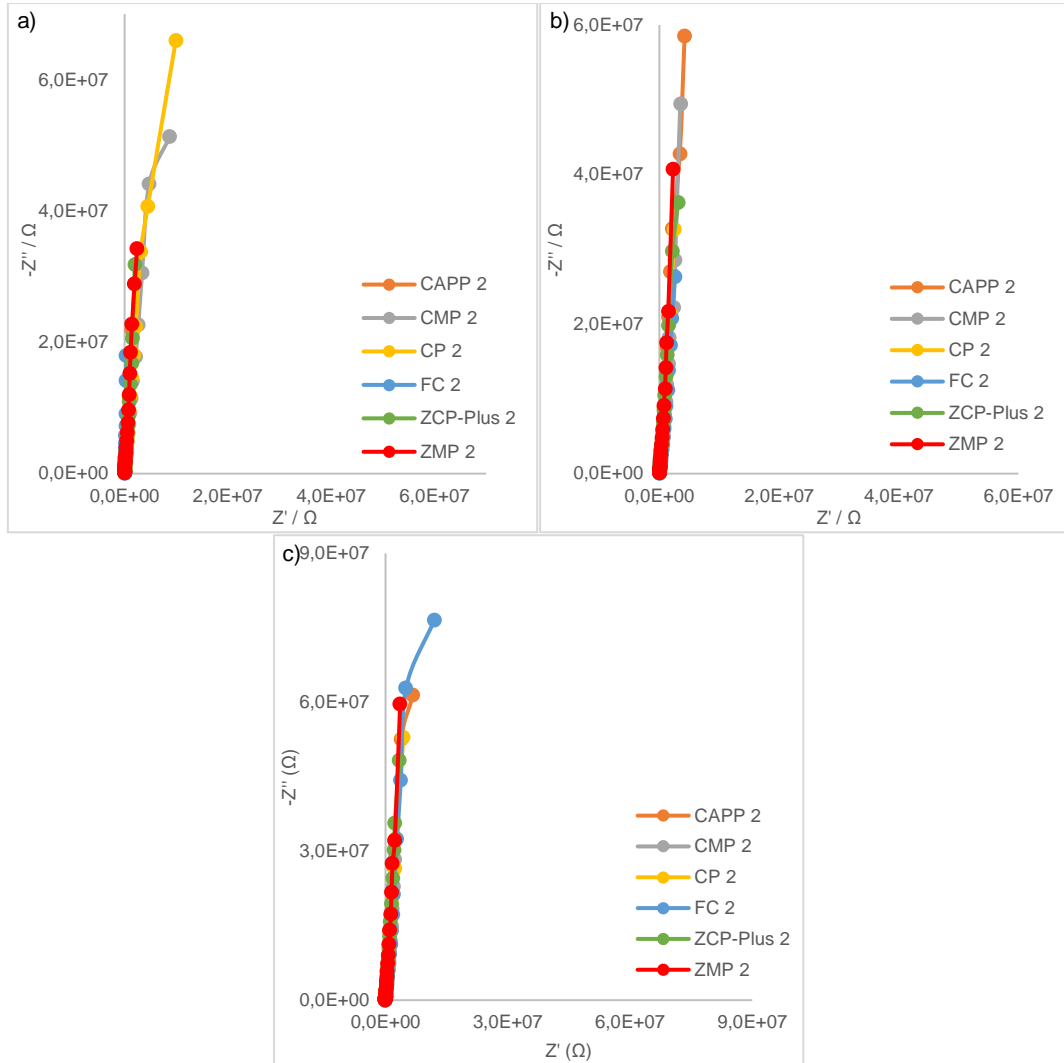


Figura 75: Diagrama de Nyquist dos pigmentos anticorrosivos ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês com resina 2 aplicado na chapa D.

Na tabela 32, estão ilustrados os resultados do fit dos diagramas da figura 72.

Tabela 32.: Resultados dos testes realizados para a resina 2 na chapa D em função do tempo imerso.

Pigmento	Tempo	R _{Tinta}	CPE
CAPP	0 horas	1,19 x 10 ⁸	0,928
	2 semanas	6,36 x 10 ⁷	0,946
	1 mês	3,60 x 10 ⁷	0,948
CMP	0 horas	6,56 x 10 ⁷	0,951
	2 semanas	3,97 x 10 ⁷	0,938
	1 mês	1,86 x 10 ⁷	0,941
CP	0 horas	1,19 x 10 ⁸	0,955
	2 semanas	1,96 x 10 ⁷	0,944
	1 mês	3,33 x 10 ⁷	0,942
FC	0 horas	1,08 x 10 ⁸	0,971
	2 semanas	2,79 x 10 ⁷	0,031
	1 mês	1,26 x 10 ⁷	0,933
ZCP-Plus	0 horas	1,17 x 10 ⁸	0,89
	2 semanas	3,11 x 10 ⁷	0,948
	1 mês	2,43 x 10 ⁷	0,947
ZMP	0 horas	6,41 x 10 ⁷	0,93
	2 semanas	6,27 x 10 ⁷	0,948
	1 mês	5,51 x 10 ⁷	0,949

Nas figuras 76 e 77 mostra os espectros de impedância obtidos para a variação de percentagem de cada pigmento na chapa D.

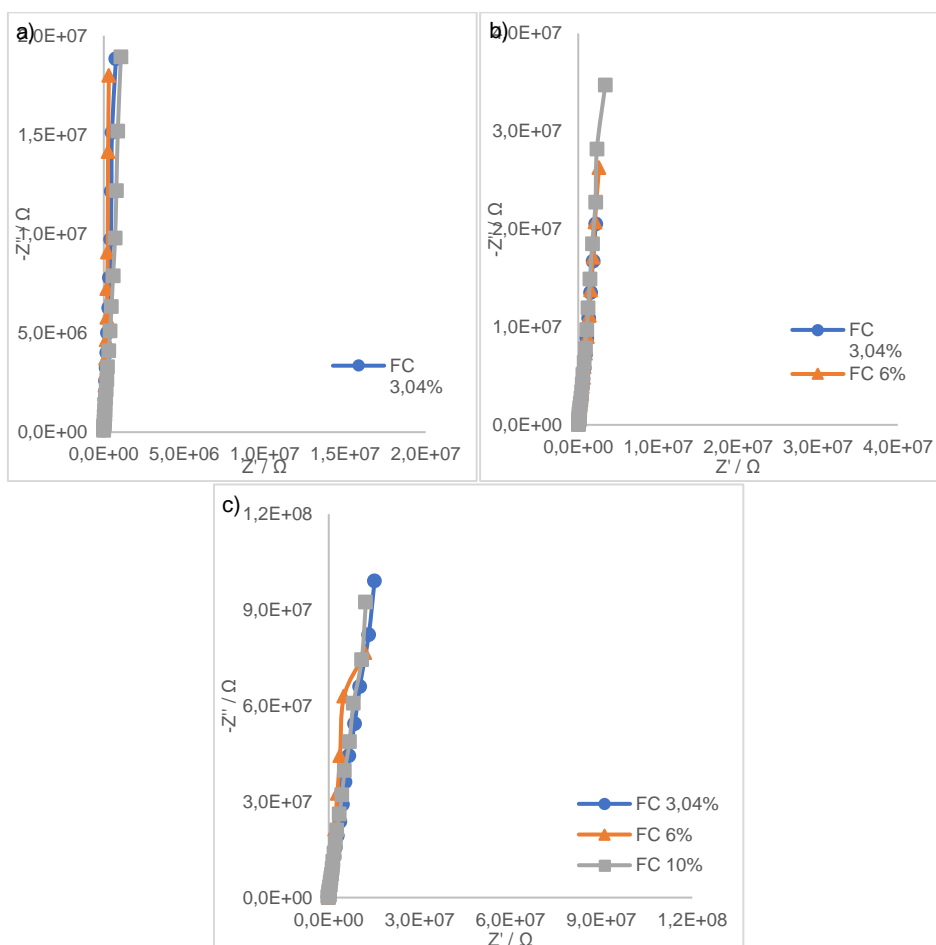


Figura 76.: Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de crómio, para as quantidades de 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa D.

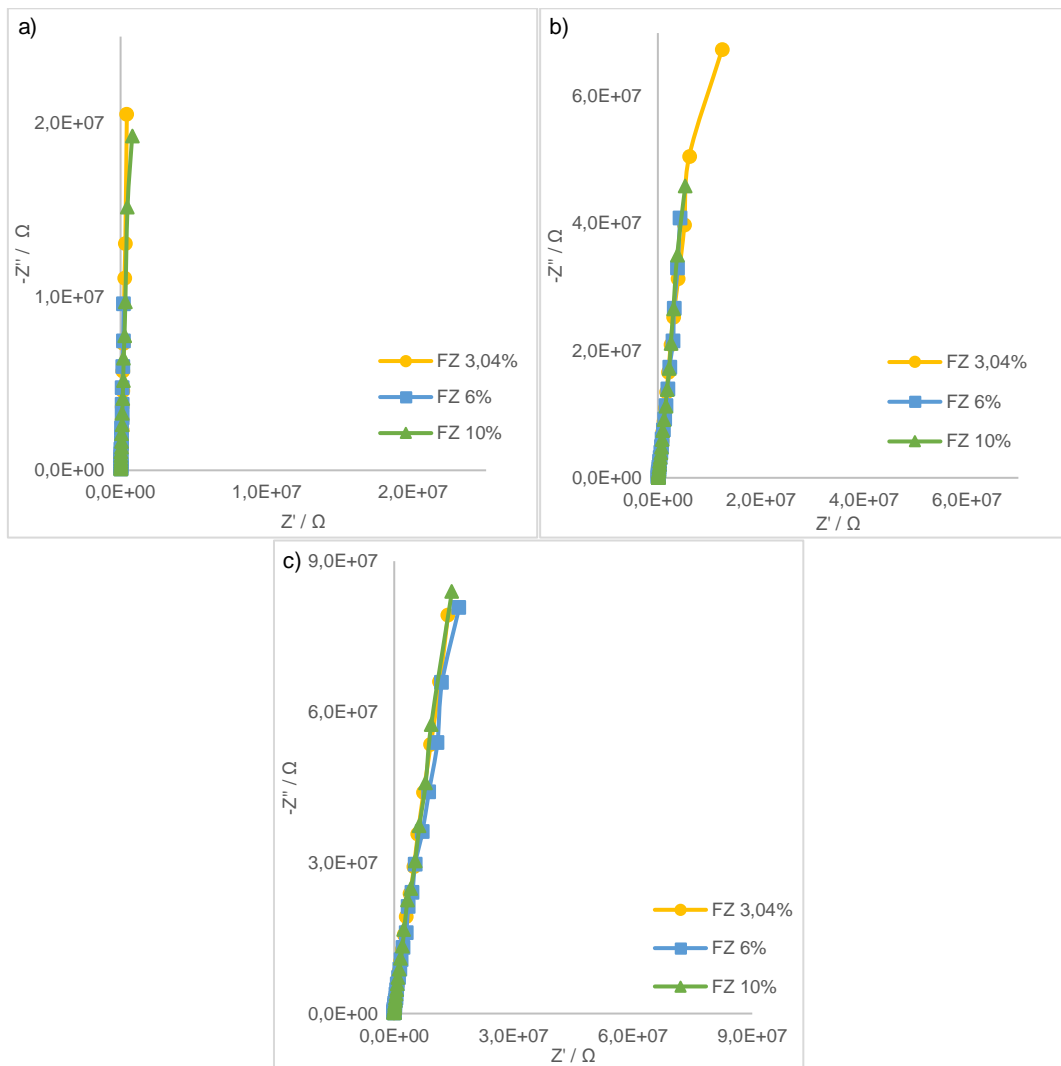


Figura 77.: Os diagramas de Nyquist ao longo do tempo de a) 0 horas, b) 2 semanas e c) 1 mês para o pigmento, fosfato de zinco, para as quantidades 3,04%, 6% e 10%, aplicado na chapa D.

Na figura 78 ilustra os diagramas de Nyquist e de Bode da percentagem pior para cada pigmento na chapa D.

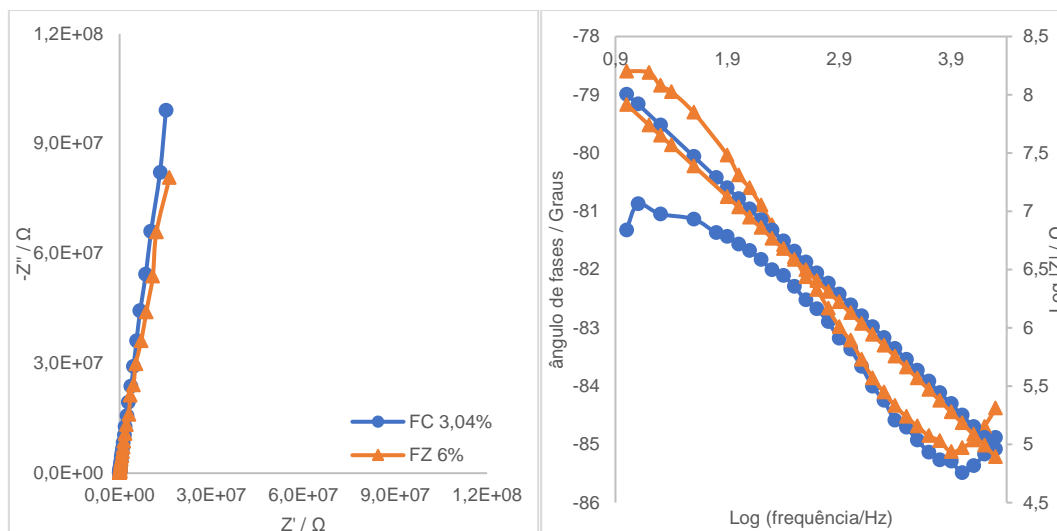


Figura 78.: Diagramas de Nyquist e Bode para as percentagens com os valores de impedância menores de cada pigmento, fosfato de cromo 3,04% e fosfato de zinco 6%, ao fim de um mês aplicado na chapa D.

Na tabela 33, estão ilustrados os resultados do fit dos diagramas das figuras 76 e 77.

Tabela 33.: Resultados dos testes da variação da concentração do pigmento, na chapa D em função do tempo imerso.

Pigmento	Tempo	R_{Tinta}	CPE
FC 3,04%	0 horas	-	0,969
	2 semanas	$1,78 \times 10^7$	0,93
	1 mês	$1,17 \times 10^7$	0,939
FC 6%	0 horas	$1,08 \times 10^8$	0,971
	2 semanas	$2,79 \times 10^7$	0,031
	1 mês	$1,26 \times 10^7$	0,933
FC 10%	0 horas	-	0,955
	2 semanas	$2,4 \times 10^7$	0,937
	1 mês	$1,72 \times 10^7$	0,944
FZ 3,04%	0 horas	-	0,978
	2 semanas	$2,88 \times 10^7$	0,924
	1 mês	$2,44 \times 10^7$	0,934
FZ 6%	0 horas	-	0,982
	2 semanas	$3,00 \times 10^7$	0,931
	1 mês	$2,98 \times 10^7$	0,939
FZ 10%	0 horas	-	0,978
	2 semanas	$2,77 \times 10^7$	0,934
	1 mês	$3,13 \times 10^7$	0,945

3.2 Resultados dos ensaios da câmara de nevoeiro salino

Tabela 34 Resultados da danificação das chapas D com os diferentes pigmentos

Chapa D			Chapa D	
CAPP 2	5 (3%)	Size #2 F	4 (10%)	Size #2 M
CMP 2	6 (1%)	Size #4 F	5 (3%)	Size #4 M
CP 2	4 (10%)	Size #4 M	4 (10%)	Size #4 M
FC 2	5 (3%)	Size #4 F	4 (10%)	Size #4 M
ZCP-Plus 2	8 (0,1%)	Size #2 F	7 (0,3%)	Size #8 F
ZMP 2	8 (0,1%)	Size #4 F	6 (1%)	Size #6 M

Tabela 35: Resultados da danificação das chapas D.

Chapa D	
CAPP 2	4mm até 6 mm
CMP 2	3 cm até 5 mm
CP 2	1,2 cm até 4,5 mm
FC 2	2,7 cm até 5 mm
ZCP-Plus 2	1,2 cm até 5 mm
ZMP 2	7,5 mm até 4 mm

Tabela 36: Resultados da danificação das chapas D com a variação das concentrações dos pigmentos

Chapa D			Chapa D	
FC 10%	7 (0,3%)	Size #4 F	6 (1%)	Size #4 F
FZ 10%	9 (0,03%)	Size #6 F	8 (0,1%)	Size #6 F
FZ 3,04%	8 (0,1%)	Size #6 F	8 (0,1%)	Size #6 F
FC 3,04%	6 (1%)	Size #4 F	6 (1%)	Size #4 F
FZ 6%	8 (0,1%)	Size #6 F	7 (0,3%)	Size #6 F
FC 6%	5 (3%)	Size #4 F	4 (10%)	Size #4 M