M 2022

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NA CARACTERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO DE REVESTIMENTOS DE ELEVADO DESEMPENHO ANTICORROSIVO

RAQUEL MAIA SANTOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Aplicação de técnicas eletroquímicas na caracterização e envelhecimento de revestimentos de elevado desempenho anticorrosivo

Dissertação de Mestrado

de

Raquel Maia Santos

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A.

CIN - CORPORAÇÃO INDUSTRIAL DO NORTE, S.A.

Orientador na FEUP: **Doutora Tânia Lopes**

Coordenador na CIN: **Engenheiro Duarte Martins**

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

julho de 2022

Agradecimentos

À CIN, em especial ao Engenheiro João Machado, à Doutora Catarina Carneiro e à Engenheira Fernanda Oliveira, agradeço pela oportunidade de realizar esta dissertação nesta empresa e por todas as condições que me foram oferecidas durante o estágio.

Ao Engenheiro Duarte Martins, estou grata pela disponibilidade, partilha de conhecimento e pelos conselhos valiosos que em muito contribuíram para a minha formação e aprendizagem.

À Doutora Tânia Lopes agradeço por todo o rigor com que me orientou e sobretudo por toda a ajuda e inesgotável paciência ao longo dos últimos meses.

Não poderia deixar de agradecer a todos os colaboradores do centro de I&D da CIN com quem tive oportunidade de trabalhar durante este estágio. Ao Sr. Nunes, ao Sr. Fernando, à Fátima, ao Eduardo, à Inês, ao Daniel, ao Pedro, à Cláudia e à Joana. Obrigada por toda a ajuda e pelo bom ambiente de trabalho que me proporcionaram, mas principalmente pela forma acolhedora como me receberam. Às minhas colegas de estágio, Marta e Carla, agradeço as gargalhadas, o companheirismo e o apoio nos momentos de maior hesitação.

A todos os meus amigos, pela amizade ao longo destes 5 anos e por todas as memórias que levo desta grande aventura.

Mais importante de tudo, aos meus pais e irmão, pelo apoio incondicional, compreensão e amor. Obrigada por sempre acreditarem em mim e por tudo o que me dão. Ao Miguel, por todo o carinho e por nunca me deixar desistir dos meus sonhos.

Finalmente, a todos aqueles que de alguma forma me acompanharam nesta jornada e contribuíram para a realização desta dissertação, o meu muito obrigada.

A Doutora Tânia Lopes, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).









Resumo

A corrosão de estruturas metálicas tem um impacto muito significativo na economia mundial, uma vez que compromete a durabilidade e o desempenho dos materiais. Atualmente, os revestimentos orgânicos representam a solução mais utilizada para prevenir ou retardar a corrosão, pelo que é necessário a existência de métodos que permitam a avaliação destes revestimentos. Para o efeito, atualmente a indústria das tintas e vernizes recorre aos ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado, como a câmara de condensação, o nevoeiro salino ou os ensaios de imersão. No entanto, estes testes requerem longos períodos de exposição e não fornecem informações objetivas acerca dos mecanismos de corrosão. Neste sentido, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é muitas vezes utilizada, permitindo um estudo mais pormenorizado do processo de corrosão dos revestimentos expostos aos ensaios tradicionais. O interesse em reduzir o tempo de avaliação dos revestimentos anticorrosivos levou ainda ao aparecimento do método AC/DC/AC, uma técnica de envelhecimento eletroquímico que combina etapas de caracterização pela técnica de EIE com etapas de polarização catódica.

Esta dissertação tem com objetivo estudar o comportamento de um revestimento epóxi de base solvente de elevado desempenho anticorrosivo (PES), recorrendo aos ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado e à técnica de EIE para monitorizar o seu estado de degradação. Com o objetivo de reduzir o tempo de envelhecimento do PES, mas sem alterar o mecanismo de degradação, foi ainda proposto combinar os ensaios tradicionais com etapas de envelhecimento pelo método AC/DC/AC. A utilização da técnica de EIE como complemento aos ensaios de nevoeiro salino, câmara de condensação e imersão permitiu confirmar a elevada robustez do revestimento PES, que em cerca de 2000 horas não apresentou um estado de corrosão considerado avançado. Permitiu também identificar os ensaios de imersão como os mais eficazes na degradação do revestimento e, ainda, reconhecer que o pigmento à base de fosfato de zinco desempenha um papel fulcral no elevado desempenho do primário em estudo. Por sua vez, o método AC/DC/AC combinado não se revelou vantajoso, uma vez que não permitiu acelerar o processo de degradação do revestimento comparativamente aos ensaios tradicionais realizados isoladamente. Por fim, foi realizado um estudo do desempenho do PES quando sujeito a um defeito prévio de diferentes dimensões e concluiu-se que, para pequenos defeitos, o revestimento tem a capacidade de manter seu desempenho.

Palavras Chave: Corrosão metálica, revestimentos anticorrosivos, métodos tradicionais de envelhecimento acelerado, espetroscopia de impedância eletroquímica, método AC/DC/AC

Abstract

The corrosion of metallic structures has an enormous impact on the world's economy, since it compromises the durability and performance of materials. Currently, organic coatings represent the most used solution to prevent or slow down corrosion, so the existence of methods that evaluate the performance of these coatings is necessary. For this purpose, the paints and varnishes industry depends on the traditional accelerated aging tests, such as the condensation chamber, the salt spray test or immersion tests. However, these tests require long periods of exposure and do not provide objective information about the corrosion mechanisms. Hence, the electrochemical impedance spectroscopy (EIE) technique is often used, providing more detailed information about the corrosion process of coatings exposed to traditional tests. With the interest in reducing the evaluation time of coatings, the AC/DC/AC method was proposed, an electrochemical aging technique that combines characterization steps by the EIE technique with cathodic polarization steps.

This dissertation aims to study the performance of a solvent-borne epoxy coating of high performance (PES), using traditional accelerated aging tests and the EIE technique to monitor its degradation process. To reduce the PES aging time, without changing the degradation mechanism, it was also proposed to combine the traditional tests with AC/DC/AC stages. The use of the EIE technique as a complement to the salt spray test, condensation chamber and immersion tests was able to confirm the high performance of the PES coating, which did not show an advanced state of corrosion in 2000 hours of tests. It was also possible to identify the immersion tests as the most effective ones in degrading the coating and to acknowledge that the zinc phosphate-based pigment plays a key role in the high performance of the primer. On the other hand, the combined AC/DC/AC method did not prove to be effective since it did not accelerate the degradation process of the coating when compared to the traditional tests by themselves. Finally, it was conducted a study of the PES performance when subjected to a defect of different dimensions and it was possible to determine that for small defects the coating has the ability to maintain its performance.

Keywords: Metallic corrosion, anticorrosive coatings, traditional accelerated ageing tests, electrochemical impedance spectroscopy, AC/DC/AC method

Declaração

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

Porto, 4 de julho de 2022

Raquel Maia Santos

(*Raquel Maia Santos*)

Índice

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Apresentação da Empresa 2

1.3 Contributos da autora para o Trabalho 2

1.4 Organização da Dissertação 2

2 Contexto e Estado da Arte 4

2.1 Corrosão metálica 4

2.1.1 Corrosão do ferro 5

2.2 Revestimentos anticorrosivos 7

2.3 Avaliação do desempenho dos revestimentos anticorrosivos 11

2.3.1 Métodos tradicionais de envelhecimento acelerado 11

2.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 12

2.3.3 Método AC/DC/AC 19

2.4 Estudos anteriores realizados na CIN 22

3 Materiais e Métodos 23

3.1 Nevoeiro salino 24

3.2 Câmara de Condensação 24

3.3 Ensaios de imersão 25

3.4 Espetroscopia de Impedância Eletroquímica 26

3.5 Método AC/DC/AC combinado 28

3.5.1 Método AC/DC/AC combinado 28

4 Resultados e Discussão 30

4.1 Ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado 30

4.1.1 Estudo da influência do pigmento anticorrosivo 34

4.2 Ensaios de envelhecimento tradicionais + AC/DC/AC 35

4.3 Provetes com defeito 40

4.4 Considerações finais acerca das técnicas eletroquímicas 43

5 Conclusões 44

6 Avaliação do trabalho realizado..... 46

6.1 Objetivos Realizados 46

6.2 Limitações e Trabalho Futuro 46

6.3 Apreciação Final 46

7 Referências 48

Apêndice A - Espessura dos provetes preparados 51

Apêndice B – Avaliação dos graus de corrosão e empolamento..... 53

Apêndice C – Periodicidade dos ensaios..... 55

Apêndice D – Diagramas de Nyquist 57

Apêndice E – Provetes com defeito..... 71

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema do processo de corrosão eletroquímica do ferro.....4

Figura 2 - Diagrama de Pourbaix do sistema ferro/água [9]. 6

Figura 3 - Representação esquemática dos componentes de uma tinta.....7

Figura 4 - Propriedades de um revestimento em função do PVC [14]. 8

Figura 5 - Representação de um esquema de pintura aplicado a um substrato metálico.....9

Figura 6 - Perturbação sinusoidal de tensão alternada aplicada a um sistema eletroquímico e respetiva resposta de corrente elétrica, para um sistema linear [28]..... 13

Figura 7 - a) Circuito elétrico equivalente para um sistema metal/revestimento ideal (CEE 1) e b) correspondente diagrama de Nyquist [27]. 16

Figura 8 - a) Circuito elétrico equivalente para um sistema metal/revestimento poroso (CEE 2) e b) correspondente diagrama de Nyquist [15,28]. 17

Figura 9 - a) Circuito elétrico equivalente para um sistema metal/revestimento com contacto entre o eletrólito e o metal (CEE 3) e b) correspondente diagrama de Nyquist [15,26]. 18

Figura 10 - a) Circuito elétrico equivalente para um sistema metal/revestimento com difusão dos produtos de corrosão (CEE 4) e b) correspondente diagrama de Nyquist [15,28]. 18

Figura 11 - a) Circuito elétrico equivalente de Randles (CEE 5) e b) correspondente diagrama de Nyquist [28]..... 19

Figura 12 – a) Esquema ilustrativo do ciclo AC/DC/AC b) e representação da diferença de potencial em função do tempo [43]. 20

Figura 13 - Câmara de nevoeiro salino [18]. 24

Figura 14 - Câmara de condensação [19]. 25

Figura 15 - Representação esquemática dos ensaios de imersão: a) Cilindro em acrílico; b) Eletrólito; c) Provete. 25

Figura 16 - Instalação experimental utilizada nos ensaios eletroquímicos: a) Célula eletroquímica; b) Gaiola de Faraday; c) Potencióstato AUTOLAB; d) Computador. 26

Figura 17 - Célula eletroquímica utilizada nas medições de impedância para os provetes sujeitos a ensaios de NS e CC: a) Elétrodo de trabalho; b) Contra elétrodo; c) Elétrodo de referência; d) Elétrodo de terra. 27

Figura 18 - Célula eletroquímica utilizada nas medições de impedância para os provetes sujeitos a ensaios de imersão: a) Elétrodo de trabalho; b) Contra elétrodo; c) Elétrodo de referência; d) Elétrodo de terra. 27

Figura 19 - Evolução da a) resistência total e da b) capacitância total em função do tempo, para os ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado. 31

Figura 20 - Evolução da a) resistência total e da b) capacitância total em função do tempo, para as amostras de PES e PES-2 submetidas a ensaios em câmara de nevoeiro salino. 34

Figura 21 - Evolução da resistência total em função do tempo relativa aos ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado e destes combinados com ciclos AC/DC/AC: a) Câmara de condensação; b) Nevoeiro Salino; c) Imersão..... 36

Figura 22 - Diagrama de Nyquist antes e após a aplicação de um ciclo AC/DC/AC: a) Provete P4 - CC; b) Provete P1 - NS c) Provete P3 - imersão. 38

Figura 23 - Representação esquemática do mecanismo de ação reparadora do $Zn_3(PO_4)_2$ (adaptado de [52]). 39

Figura 24 - Evolução da resistência total em função do tempo relativa aos ensaios em câmara de nevoeiro salino dos provetes do primário PES com defeito..... 41

Figura 25 - Evolução da resistência total em função do tempo relativa ao ensaio em nevoeiro salino e ao mesmo combinado com ciclos AC/DC/AC, em provetes com defeito. 42

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Elementos elétricos, símbolo representativo e expressão de impedância [27,30]..... 15

Tabela 2 - Características do primário em estudo. 23

Tabela 3 – Área de metal exposto para os 3 provetes com defeito (valores aproximados)..... 40

Notação e Glossário

C_R	Capacitância do revestimento	F
C_{DC}	Capacitância de dupla camada	F
C_T	Capacitância total	F
C	Capacitância corrigida	F
$C_{CPE,T}$	Capacitância medida	F
$C_{CPE,P}$	Fator de achatamento da capacitância	
I	Corrente	A
I_0	Amplitude do sinal de corrente	A
j	Unidade imaginária	
R	Resistência	Ω
R_S	Resistência óhmica	Ω
R_P	Resistência dos poros	Ω
R_{TC}	Resistência à transferência de carga	Ω
R_T	Resistência total	Ω
f	Frequência	Hz
t	Tempo	s
V	Tensão	V
V_0	Amplitude do sinal de tensão	V
V_P	Volume de pigmento/carga	m^3
V_B	Volume total de película seca	m^3
Z	Impedância	Ω
Z_W	Impedância de *Warburg*	Ω

Letras gregas

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

Lista de Siglas

AC	do inglês *Alternating Current*
CC	Câmara de Condensação
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
CPE	do inglês *Constant Phase Element*
DC	do inglês *Direct Current*
EIE	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
NS	Nevoeiro Salino
OCP	do inglês *Open Circuit Potential*
PIB	Produto Interno Bruto
PVC	do inglês *Pigment Volume Concentration*
CPVC	do inglês *Critical Pigment Volume Concentration*
VOC	do inglês *Volatile Organic Compound*

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A corrosão pode ser definida como o processo de degradação de um metal por ação química ou eletroquímica do ambiente que o rodeia. Dado que se trata de um fenómeno espontâneo, compromete a durabilidade e o desempenho dos metais de forma permanente e, por conseguinte, tem um impacto muito significativo na economia global [1]. De acordo com a *World Corrosion Organization*, estima-se que os custos diretos a nível mundial associados à corrosão correspondam a 3,8 % do PIB mundial anual, sendo que cerca de 25 % destes custos poderiam ser evitados com recurso a métodos de proteção anticorrosiva [2].

De entre as várias alternativas existentes para prevenir a corrosão de superfícies metálicas, a aplicação de revestimentos orgânicos é a mais utilizada, sendo, portanto, fundamental a existência de métodos que permitam a sua avaliação de forma rigorosa e expedita [3]. Para este efeito, atualmente a indústria das tintas e vernizes recorre aos métodos tradicionais de envelhecimento acelerado, dos quais se destacam os ensaios em nevoeiro salino (NS) e em câmara de condensação (CC). O objetivo destes ensaios passa por simular a degradação provocada por fatores climatéricos, num intervalo de tempo inferior ao que acontece naturalmente [3]. No entanto, apesar de serem de fácil execução, estes testes continuam a requerer longos períodos de exposição para que resultados conclusivos sejam obtidos. Adicionalmente, os resultados obtidos não fornecem informações detalhadas relativas ao mecanismo de corrosão.

De forma a colmatar estas limitações, no século passado foram desenvolvidas técnicas baseadas em métodos eletroquímicos, nomeadamente a espetroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e a metodologia AC/DC/AC, que permitem um estudo mais pormenorizado do processo de corrosão, com a obtenção de resultados num período de tempo mais curto [3].

Nesta dissertação pretende-se estudar o comportamento de um revestimento epóxi de base solvente de elevado desempenho anticorrosivo (PES) recorrendo aos ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado (neste caso, ensaios em câmara de nevoeiro salino, em câmara de condensação e de imersão) com caracterizações periódicas pela técnica de EIE. Pretende-se ainda prever o desempenho deste revestimento de forma mais expedita do que o permitido pelos ensaios convencionais, sendo proposta uma nova abordagem que combina os ensaios de NS, CC ou imersão com ciclos AC/DC/AC. O objetivo é promover o envelhecimento num período de tempo significativamente mais curto e aproximando, tanto quanto possível, os mecanismos de degradação e o estado final promovido por este método combinado ao comportamento observado aquando da adoção dos métodos tradicionalmente utilizados nesta indústria.

1.2 Apresentação da Empresa

Esta dissertação foi desenvolvida no Centro de I&D da empresa CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A., sediada na cidade da Maia e pertencente ao grupo CIN. Sendo fundado em 1917, o grupo CIN conta com mais de 100 anos de experiência no setor das tintas e vernizes e atua em quatro principais áreas de negócio: construção civil, indústria, proteção anticorrosiva e iates e marinha. Atualmente, o grupo CIN possui unidades de produção localizadas em 5 países: Portugal, Espanha, França, Angola e Moçambique [4].

A CIN é líder nacional do setor desde 1992 e em 1995 tornou-se líder ibérica com a integração da marca Valentine. A nível internacional, figura entre os maiores do mundo, ocupando o 39° lugar no *ranking* mundial de maiores produtores de tintas e vernizes em 2020, segundo o relatório *Coatings World Top Companies Report*, e o 11° lugar nos maiores produtores de revestimentos da Europa em 2021, segundo o jornal *European Coatings Journal [4].*

1.3 Contributos da autora para o Trabalho

Atualmente, a indústria das tintas e vernizes, nomeadamente a CIN, recorre a métodos de envelhecimento acelerado para estudar o desempenho de revestimentos anticorrosivos. No entanto, estes métodos apresentam algumas limitações, tais como os longos tempos de ensaio ou a falta de informações acerca dos fenómenos de corrosão que ocorrem na interface substrato/revestimento.

Neste sentido, na sequência de estudos transatos realizados na CIN, nesta dissertação foi avaliado o desempenho de um revestimento de elevada robustez através de três métodos tradicionais de envelhecimento em simultâneo, com monitorização pela técnica de EIE, que permitiu obter resultados quantitativos e rigorosos. Foi ainda avaliado o efeito da presença do pigmento anticorrosivo à base fosfato de zinco na formulação em estudo.

Posteriormente, com o intuito de reduzir o tempo de envelhecimento do revestimento, foi proposta uma nova metodologia na qual os métodos tradicionais foram combinados com etapas pré-definidas do método AC/DC/AC.

1.4 Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se estruturada em 7 capítulos. No primeiro capítulo é introduzida a problemática da corrosão e são descritas as principais motivações para a realização deste trabalho. É ainda apresentada a empresa CIN e os principais contributos deste projeto para a mesma.

No segundo capítulo é explicado o processo de corrosão do ferro metálico, são apresentados os revestimentos anticorrosivos e os respetivos métodos de envelhecimento e

caracterização, nos quais estão incluídos os métodos tradicionais de envelhecimento acelerado, a técnica de EIE e o método AC/DC/AC. Ao longo do capítulo é ainda apresentado o estado da arte destas técnicas.

No terceiro capítulo são descritos os materiais, a instalação experimental e os métodos contemplados no desenvolvimento deste projeto para a aplicação das várias técnicas adotadas.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados.

Por último, as conclusões obtidas no trabalho desenvolvido são resumidas no quinto capítulo, e a avaliação final do projeto encontra-se no sexto capítulo.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Corrosão metálica

De acordo com a IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), o termo corrosão refere-se ao processo de degradação de um material (metálico, cerâmico, polimérico) como resultado de uma reação interfacial irreversível entre a superfície do material e o ambiente que o rodeia, comprometendo a utilização normal do mesmo [5].

A corrosão metálica ocorre uma vez que a maioria dos metais não existe na natureza na sua forma química isolada, mas sim sob a forma de minérios metálicos. Por exemplo, o ferro metálico é normalmente extraído de óxidos de ferro, tais como como a hematite (Fe_2O_3) ou a magnetite (Fe_2O_4). Para ser extraído e obtido na sua forma pura, recorre-se a reações não espontâneas, que requerem elevadas quantidades de energia. Como tal, quando em contacto com o meio ambiente, os metais têm tendência a regressar a estados de maior estabilidade termodinâmica, despoletando o fenómeno espontâneo da corrosão [6].

Quando um metal se encontra em contacto com um eletrólito condutor (como a água do mar ou o ar atmosférico húmido), as reações de corrosão que ocorrem são maioritariamente eletroquímicas [7]. Uma vez estabelecida a interface eletrólito/metal, as reações de oxidação e redução iniciam-se em diferentes zonas da superfície metálica, como se encontra esquematizado na Figura 1 para o caso do ferro. Nos locais onde o metal é oxidado (correspondentes ao ânodo), há a libertações de eletrões, que são depois transferidos para a zona catódica, onde se dá a reação de redução, com o consumo dos eletrões [8]. Assim, para que ocorra corrosão, é fundamental a formação de uma célula de corrosão, composta por quatro componentes principais: um ânodo, um cátodo, um eletrólito e um substrato metálico condutor [9]. Este sistema pode ser equiparado a uma célula eletroquímica composta por dois elétrodos (o ânodo e o cátodo) mergulhados numa solução de eletrólito [8].

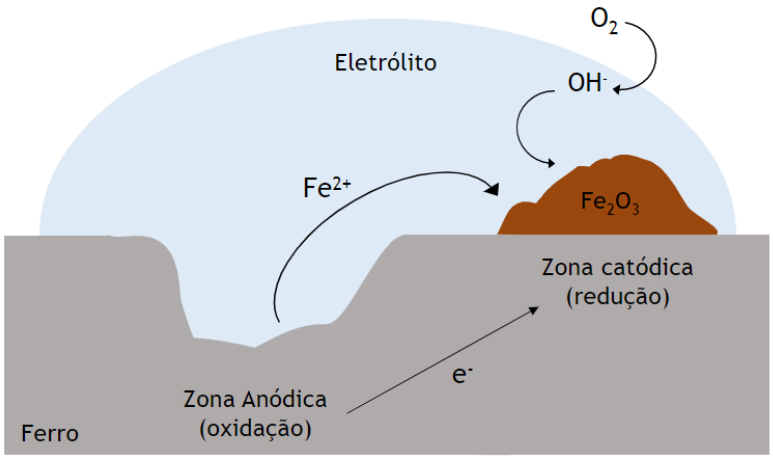


Figura 1 - Esquema do processo de corrosão eletroquímica do ferro.

De entre os diversos metais que podem sofrer corrosão, o aço é o mais usado na indústria, sendo que cerca de 20 % do aço produzido tem como destino final a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas [7]. Além disso, dado que o tema desta dissertação assenta no estudo de revestimentos anticorrosivos utilizados na proteção de substratos de aço (uma liga metálica constituída maioritariamente por ferro e carbono), torna-se necessário a compreensão do mecanismo de corrosão eletroquímica do ferro metálico.

2.1.1 Corrosão do ferro

A corrosão do ferro, na presença de oxigénio e água, tem início com a reação de oxidação do ferro metálico (no ânodo), na qual este é convertido em iões ferro (II) com libertação de eletrões, de acordo com a Equação 1 [9].

$$Fe\ (s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\ e^{-} \quad (1)$$

Posteriormente, estes eletrões são transferidos através do substrato metálico para a zona catódica, uma zona de menor potencial elétrico, onde participam na reação de redução do oxigénio, com a consequente formação de iões hidróxido, segundo a Equação 2 [9].

$$O_2(g) + 2\ H_2O\ (l) + 4\ e^{-} \rightarrow 4\ OH^{-}(aq) \quad (2)$$

Por sua vez, os iões hidróxido migram através da solução eletrolítica de forma a reagir com os iões ferro (II), ocorrendo a formação de hidróxido de ferro (II), um produto insolúvel, como ilustra a Equação 3 [9].

$$Fe^{2+}(aq) + 2\ OH^{-}(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(s) \quad (3)$$

Alternativamente, em meios menos alcalinos, os iões ferro (II) podem combinar-se com os iões hidrogénio (provenientes da reação de autoionização da água) e com o oxigénio do ar, produzindo de iões ferro (III), segundo a Equação 4. Os iões ferro (III) assim formados, poderão então reagir com iões hidróxido, com a consequente produção de hidróxido de ferro (III), como representa a Equação 5 [10].

$$4\ Fe^{2+}(aq) + 4\ H^{+}(aq) + O_2\ (g) \rightarrow 4\ Fe^{3+}(aq) + 2\ H_2O\ (l) \quad (4)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^{-}(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s) \quad (5)$$

O produto final predominante no processo de corrosão é ditado pela quantidade de oxigénio presente no sistema. Em meios cuja concentração de oxigénio é reduzida, a produção de óxido de ferro (II) é favorecida, de acordo com a Equação 6 [10].

$$Fe(OH)_2(s) \rightarrow FeO\ (s) + H_2O\ (l) \quad (6)$$

Por sua vez, se a concentração de oxigénio no meio for elevada, a produção de óxido-hidróxido de ferro (III) torna-se predominante, podendo posteriormente ser convertido

em óxido de ferro (III), comumente designado por ferrugem, segundo as Equações 7 e 8, respetivamente.

$$Fe(OH)_3(s) \rightarrow FeO(OH)\ (s) + H_2O\ (l) \quad (7)$$

$$FeO(OH)\ (s) \rightarrow Fe_2O_3(s) + H_2O\ (l) \quad (8)$$

O equilíbrio eletroquímico do ferro em solução aquosa pode ser representado graficamente através do diagrama de Pourbaix [11]. Este diagrama é análogo a um diagrama de fases, sendo que permite prever o comportamento eletroquímico do ferro através do potencial de semi-célula em função do pH. Esta representação é construída a partir de cálculos realizados através da equação de Nernst e de dados de solubilidade do ferro e dos compostos envolvidos no processo de corrosão deste metal, tais como Fe_2O_3 ou $Fe(OH)_2$ [9]. Na Figura 2 encontra-se representado o diagrama de Pourbaix respetivo ao sistema ferro/água.

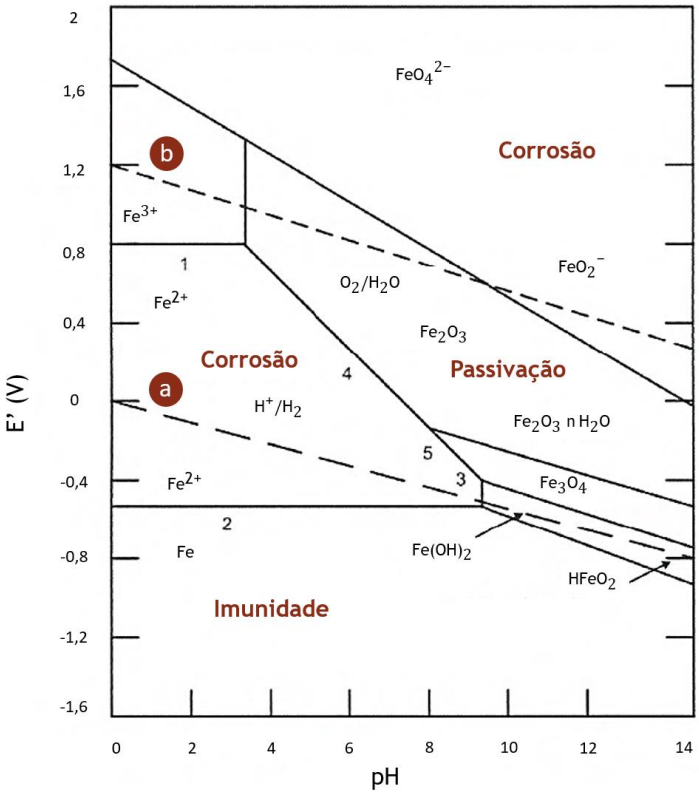


Figura 2 - Diagrama de Pourbaix do sistema ferro/água [9].

Da análise do diagrama de Pourbaix apresentado é possível distinguir três zonas: zona de imunidade, zona de corrosão e zona de passivação. A zona de **imunidade** define a região para a qual o ferro metálico é termodinamicamente estável, sendo imune à corrosão. A zona de **corrosão** corresponde aos valores de potencial e pH para os quais o ferro é transformado em iões ferro estáveis em solução, pelo que há ocorrência de corrosão [9]. Por último, a região de **passivação** corresponde à gama de valores de potencial e pH para a qual é possível a formação de uma camada de óxido de ferro que, caso apresente baixa porosidade e elevada resistência

ao transporte de cargas, poderá diminuir significativamente a taxa de corrosão, atuando como um agente protetor contra a mesma [11].

As linhas a tracejado representadas no diagrama delimitam a zona para a qual a água é quimicamente estável. Abaixo da linha (a), a água é reduzida a hidrogénio. Para potenciais acima da linha (b), ocorre a oxidação da água com formação de oxigénio [12].

2.2 Revestimentos anticorrosivos

A aplicação de revestimentos por pintura é um dos métodos mais utilizados na prevenção da corrosão de superfícies metálicas. Os revestimentos orgânicos, comumente designados por tintas, são misturas homogéneas cujas propriedades e características são determinadas pela sua constituição. Conforme é representado na Figura 3, os seus componentes podem ser divididos em duas categorias principais: extrato seco e veículo volátil. O extrato seco compreende os componentes não voláteis que permanecem na película de tinta após secagem e que lhe confere as propriedades pretendidas. Nele estão incluídos pigmentos, cargas, resinas e aditivos. Por sua vez, o veículo volátil é constituído pelo conjunto dos componentes voláteis, que não permanecem na película após a secagem. Esta categoria inclui solventes, diluentes e alguns aditivos [6].

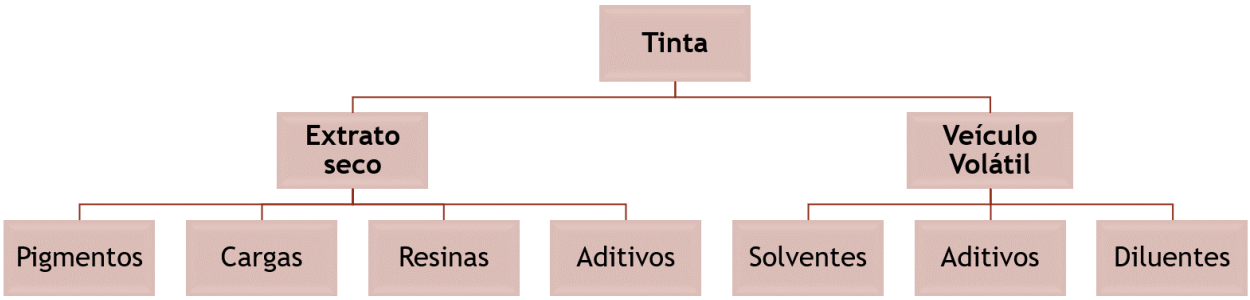


Figura 3 - Representação esquemática dos componentes de uma tinta.

As **resinas** (ou ligantes) são geralmente componentes poliméricos, que visam garantir a impermeabilidade e resistência mecânica do revestimento, assim como a sua aderência ao substrato. É o elemento com maior impacto nas propriedades e desempenho da tinta, sendo o agente responsável pela formação da película seca e coesão dos restantes componentes. Por norma, os revestimentos são designados de acordo com a natureza química da resina utilizada na sua formulação. Os **pigmentos** são substâncias sólidas, insolúveis e finamente divididas, que conferem cor e opacidade ao revestimento, podendo também conceder propriedades anticorrosivas, como é o caso dos pigmentos baseados em fosfato de zinco. As **cargas** são substâncias com um fraco poder de cobertura, usadas para dar consistência à tinta e modificar determinadas propriedades, tais como o preço, a viscosidade ou a permeabilidade. Por sua vez, os **aditivos** são componentes incorporados em pequena percentagem nas tintas (até 5 %), com o propósito de melhorar o seu desempenho e são comumente designados consoante a sua função

(por exemplo, agentes dispersantes, reguladores de pH, agentes anti-espuma, entre outros). Os **diluentes** têm como o objetivo reduzir a viscosidade das tintas e facilitar o seu processo de aplicação. Por último, os **solventes** são líquidos voláteis responsáveis por dissolver a resina e ajustar a viscosidade do revestimento. Consoante o meio utilizado, a tinta pode ser de base solvente ou de base aquosa [6].

Um fator importante a ter em conta na formulação de um revestimento anticorrosivo é a sua concentração volúmica de pigmento (*PVC* - do inglês *Pigment Volume Concentration*) [13]. Este fator é definido como a razão entre o volume de pigmentos/cargas, V_P, e o volume total da película seca (calculado pela soma do volume de pigmentos/cargas com o volume de ligante, V_B), de acordo com a Equação 9 [12].

$$PVC = \frac{V_P}{V_P + V_B} \tag{9}$$

O *PVC* crítico (*CPVC*) corresponde ao valor de *PVC* para o qual a quantidade de ligante é a estritamente necessária para preencher todos os espaços vazios entre as partículas de pigmentos existentes na película seca [12,13]. Assim, revestimentos que apresentem uma razão *PVC*/*CPVC* superior a 1 são revestimentos cuja quantidade de ligante não é suficiente para preencher todos os espaços vazios e agregar todas as partículas sólidas, o que origina uma película com maior porosidade. De igual forma, caso a razão *PVC*/*CPVC* seja inferior a 1, o resultado é um revestimento menos poroso. A Figura 4 ilustra de que forma as propriedades dos revestimentos são influenciadas pela relação entre o *PVC* e o *CPVC* [14].

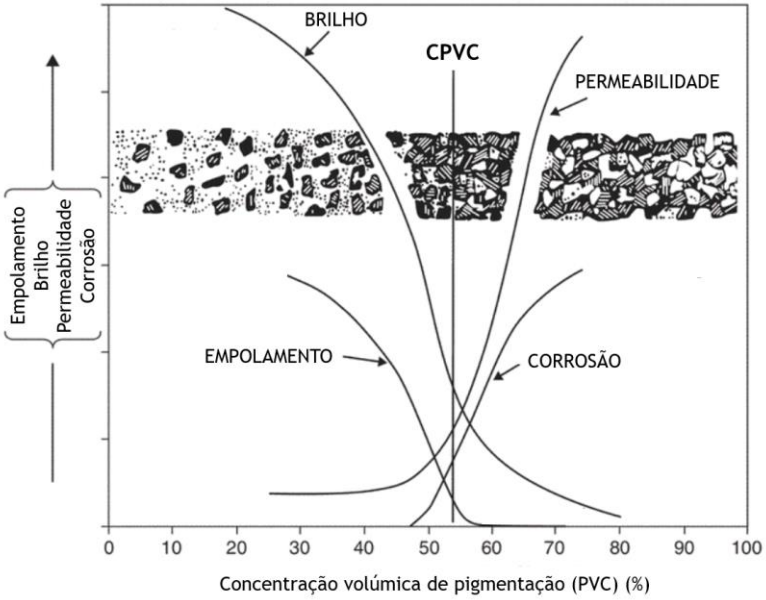


Figura 4 - Propriedades de um revestimento em função do PVC [14].

Através da análise da Figura 4 é possível observar que para valores de *PVC* superiores ao *CPVC*, o revestimento é mais permeável, o que resulta do facto de a resina ser insuficiente para agregar toda a matéria sólida, originando vazios por onde agentes corrosivos podem infiltrar-se,

iniciando o processo de corrosão. Para valores de *PVC* inferiores ao *CPVC*, toda a matéria sólida é aglutinada pela resina, obtendo-se num revestimento menos permeável e, tendencialmente, com um brilho superior e maior tendência ao empolamento.

De forma a garantir uma proteção anticorrosiva mais eficaz, é comum aplicar-se sucessivas camadas de tinta no substrato a proteger, formando um esquema de pintura, em que cada camada possui propriedades e funções distintas. Como ilustra a Figura 5, um esquema de pintura anticorrosivo é geralmente constituído por três camadas: primário, camada intermédia e acabamento [6].

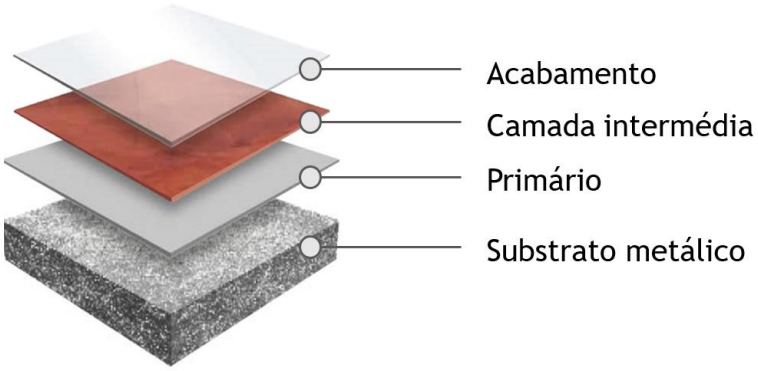


Figura 5 - Representação de um esquema de pintura aplicado a um substrato metálico.

O **primário** anticorrosivo é aplicado diretamente na superfície metálica, que deve ser previamente tratada (por exemplo, através de desengorduramento e/ou desgaste com recurso a uma lixa para a remoção de contaminantes e produtos de corrosão) de forma a promover uma boa aderência do revestimento e de todo o esquema de pintura. Esta camada é fundamental na prevenção da corrosão, tendo como finalidade evitar o contacto entre o metal e a humidade ou outros agentes corrosivos [6]. Sendo a camada que se encontra em contacto direto com o metal é nesta que são incorporados os pigmentos anticorrosivos. A **camada intermédia**, que nem sempre é aplicada, tem como função aumentar a espessura total do esquema de pintura e garantir uma boa aderência entre o primário e o acabamento. Por sua vez, o **acabamento** é a camada mais superficial do esquema, que confere a cor e o brilho pretendidos. Uma vez que se encontra em contacto direto com o meio ambiente, deve apresentar resistência química, mecânica e à radiação UV, adequada ao meio a que está exposto [6].

Os revestimentos anticorrosivos podem proteger os substratos metálicos contra a corrosão através de três mecanismos diferentes [12]:

- **Proteção por efeito barreira**: o revestimento atua como uma barreira de baixa permeabilidade, isolando o substrato e impedindo a difusão de agentes corrosivos para o metal.

- **Proteção catódica**: é obtida através da adição ao revestimento de um metal com um potencial eletroquímico mais negativo do que o do substrato que se pretende proteger. Este metal atuará como um ânodo de sacrifício, protegendo o substrato da oxidação.
- **Proteção por inibição**: ocorre quando na constituição do revestimento estão presentes substâncias inibidoras de corrosão que formam uma camada de óxido e proporcionam proteção por passivação.

O revestimento em estudo nesta dissertação consiste num primário de base solvente de natureza epóxi (PES) que apresenta um elevado desempenho anticorrosivo. As resinas epóxi são amplamente utilizadas na indústria graças à sua excelente aderência ao aço e à sua elevada resistência ao calor, água e produtos químicos [12]. Uma desvantagem das resinas epóxi é a sua baixa resistência à radiação UV, que pode resultar na farinação do revestimento, com consequente perda de brilho e cor, não sendo, por isso, recomendadas para a formulação de acabamentos [6]. O primário PES é um revestimento de dois componentes que utiliza uma amina como agente de cura, pelo que requer a mistura do componente contendo a resina epóxi com o agente de cura (endurecedor) previamente à sua aplicação. O processo de cura tem como objetivo permitir que o polímero endureça através de um processo de reticulação. Os revestimentos epóxi são caracterizados por possuir a melhor combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas, quando são reticulados com aminas ou poliamidas [15].

Este primário possui na sua constituição um pigmento à base de fosfato de zinco, $Zn_3(PO_4)_2$, conhecido por possuir funções inibidoras da corrosão. O mecanismo através do qual este pigmento protege o substrato contra a corrosão ainda não é completamente conhecido. Em 2009, Shao *et al.* [16], estudaram este mecanismo, tendo para tal utilizado substratos metálicos de aço revestidos com um primário epóxi que possuía na sua constituição um pigmento de fosfato de zinco, e nos quais foi aplicado um defeito prévio. As amostras foram sujeitas a ensaios de imersão numa solução de NaCl 3,5 % e o comportamento do revestimento foi estudado pela técnica de EIE. Os autores compararam os resultados obtidos com amostras padrão, que não continham o pigmento anticorrosivo na sua constituição, e concluíram que o fosfato de zinco origina a formação de uma película protetora na superfície de aço exposta, constituída por $Fe_2(PO_4)(OH)$. A formação desta película permitiu que a resistência total do revestimento recuperasse os valores anteriores aos ensaios de imersão.

Mais tarde, em 2013, Hao *et al.* [17] prepararam diferentes revestimentos epóxi com diferentes concentrações de fosfato de zinco e estudaram as suas propriedades inibidoras da corrosão através da técnica de EIE combinada com testes de imersão. Os resultados obtidos pelos autores indicam que o pigmento à base de fosfato de zinco permitiu a formação de uma película de $FePO_4$, Fe_2O_3 e FeO, assim como a formação de um filme protetor de fosfato de zinco na superfície do metal. Também verificaram que os revestimentos com maior

concentração de fosfato de zinco apresentaram um aumento do valor da resistência do revestimento com o decorrer do ensaio de imersão, sugerindo que a formação dos filmes protetores promove um bloqueio dos poros existentes na película.

2.3 Avaliação do desempenho dos revestimentos anticorrosivos

Tendo em conta a importância dos revestimentos na proteção contra a corrosão de substratos metálicos, é fundamental a utilização de técnicas que permitam avaliar e prever o comportamento destes revestimentos quando expostos às condições reais de utilização. Por outro lado, dado o constante desenvolvimento de novos revestimentos de elevado desempenho anticorrosivo, torna-se necessário a existência de uma alternativa aos ensaios de envelhecimento natural, que se caracterizam pela necessidade de elevados períodos de tempo até poderem ser retiradas conclusões. Desta forma, surgiram os métodos tradicionais de envelhecimento acelerado, amplamente utilizados pela indústria das tintas e vernizes na atualidade [3].

2.3.1 Métodos tradicionais de envelhecimento acelerado

Os métodos tradicionais de envelhecimento acelerado baseiam-se na aplicação de condições de exposição intensas (por exemplo temperatura, humidade, sal ou radiação ultravioleta), de forma a mimetizar o que acontece em ambiente natural, mas num intervalo de tempo inferior. É importante referir que o principal objetivo destes métodos é causar uma degradação acelerada do revestimento, sem no entanto alterar o mecanismo de corrosão que ocorre naturalmente [3].

Esta degradação acelerada dos revestimentos é tradicionalmente alcançada através de diversos testes, tais como o envelhecimento em câmara de nevoeiro salino (NS), o envelhecimento em câmara de condensação (CC) ou ainda os ensaios de imersão. Nos ensaios em câmara de nevoeiro salino, pretende-se simular um ambiente marítimo, pelo que as amostras metálicas revestidas (comumente designadas de provetes) são continuamente pulverizadas com uma solução de cloreto de sódio, a temperatura e humidade constantes [18]. No envelhecimento em câmara de condensação, as amostras são expostas a uma atmosfera com humidade relativa de 100 % e temperatura elevada, com o intuito de causar uma degradação semelhante à provocada pela chuva ou orvalho em contacto com o metal revestido [19]. Por sua vez, nos ensaios de imersão as amostras são mergulhadas em solução de eletrólito, normalmente a temperatura superior à temperatura ambiente.

Os métodos tradicionais de envelhecimento acelerado, embora sejam de simples execução, têm uma forte componente qualitativa na análise dos seus resultados, o que introduz alguma variabilidade na sua interpretação. Adicionalmente, apesar de permitirem obter

resultados mais rapidamente do que os métodos de envelhecimento natural, continuam a exigir várias semanas ou até meses de ensaios para se obterem resultados conclusivos [20].

Assim, com o intuito de solucionar as limitações existentes nos métodos de envelhecimento convencionais, no século XX surgiram novas técnicas baseadas em métodos eletroquímicos, de entre as quais se destaca a espetroscopia de impedância eletroquímica, utilizada na caracterização de revestimentos, e o método AC/DC/AC, uma técnica de envelhecimento eletroquímico [20].

2.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de caracterização que permite estudar os mais variados sistemas eletroquímicos através da interpretação dos valores de impedância. Esta técnica é particularmente atrativa uma vez que, para além de ser de simples execução, os dados obtidos permitem estimar propriedades físicas do sistema em estudo, tais como coeficientes de difusão ou velocidades de reação [21]. Particularmente, no estudo do envelhecimento de revestimentos anticorrosivos, a técnica de EIE torna possível analisar o estado de degradação dos mesmos e, por conseguinte, a evolução dos fenómenos de corrosão, mesmo que estes sejam impercetíveis à vista desarmada, sem impor nenhuma alteração ao sistema (i.e. quando a tensão aplicada é de circuito aberto) [11].

Os primeiros trabalhos sobre a aplicação da técnica de EIE no estudo de metais revestidos remontam à década de 1980, durante os quais Mansfeld *et al*. [22] conseguiram descrever detalhadamente o fenómeno de corrosão em substratos de aço e alumínio revestidos, com recurso a esta técnica. Na década seguinte, Armas *et al*. [23] recorreram à EIE para monitorizar a evolução do processo de corrosão em substratos de aço com revestimentos ricos em zinco, imersos numa solução de água do mar. Os resultados obtidos foram satisfatórios, uma vez que permitiram avaliar o tempo de vida útil dos revestimentos em estudo. No entanto, o tempo necessário para obter resultados continuava a ser muito longo, uma vez que a técnica de EIE foi utilizada como um complemento aos métodos tradicionais de envelhecimento acelerado.

Desde então, a espetroscopia de impedância eletroquímica tem sido amplamente utilizada no estudo do desempenho de revestimentos anticorrosivos [24]. Mais recentemente, em 2022, Lin *et al*. [25] conseguiram através desta técnica eletroquímica avaliar e prever a eficácia anticorrosiva de um revestimento epóxi de base aquosa recém-desenvolvido, mais sustentável para o ambiente graças à reduzida emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs - do inglês *Volatile Organic Compounds*).

2.3.2.1 Princípio da Espetroscopia de Impedância Eletroquímica

O princípio da técnica de EIE reside em aplicar uma perturbação ao sistema em estudo e registar a consequente resposta para várias frequências (tipicamente de 0,1 Hz a 100 kHz) [26].

A perturbação aplicada consiste numa onda sinusoidal de potencial, que pode ser expressa através da Equação 10, onde V_0 corresponde à amplitude do sinal de potencial e ω à sua frequência angular [27].

$$V(t) = V_0 \cos(2\pi f t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (10)$$

Para que esta técnica seja não destrutiva, a tensão aplicada deve ter o mesmo valor do potencial do sistema quando não ocorre passagem de corrente, ou seja, o valor de tensão de circuito aberto (OCP – do inglês *Open Circuit Potential*) [26]. Além disso, deve ser aplicada uma perturbação de baixa amplitude, por exemplo 10 mV, de forma a assegurar a linearidade do sistema [27].

Para um sistema linear, a resposta a uma perturbação sinusoidal de potencial é um sinal em intensidade corrente também sinusoidal, com a mesma frequência, mas com um desfasamento de fase em relação à perturbação [27]. A resposta, em intensidade de corrente, é representada pela Equação 11, na qual I_0 representa a amplitude do sinal e φ o desfasamento de fase entre os dois sinais.

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (11)$$

A Figura 6 ilustra a perturbação sinusoidal aplicada e a correspondente intensidade de corrente de resposta para um sistema linear, destacando o desfasamento de fase entre os dois sinais.

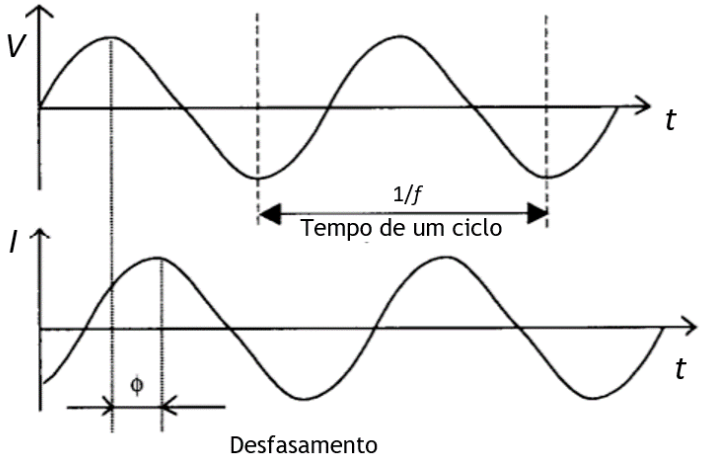


Figura 6 - Perturbação sinusoidal de tensão alternada aplicada a um sistema eletroquímico e respetiva resposta de corrente elétrica, para um sistema linear [28].

Em circuitos de corrente contínua (DC - do inglês *direct current*), a relação entre corrente elétrica (I) e tensão (V) é dada pela Lei de Ohm, segundo a Equação 12, na qual R corresponde à resistência [26].

$$I = \frac{V}{R} \quad (12)$$

De forma análoga à resistência, a impedância é uma medida da oposição do sistema à passagem de corrente, utilizada em circuitos de corrente alternada (AC - do inglês *alternating current*). A impedância (Z) pode ser expressa por uma relação equivalente à Lei de Ohm, como representa a Equação 13 [27].

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \tag{13}$$

Alternativamente, através de manipulação matemática é possível representar a impedância através de uma função complexa, de acordo com a Equação 14, na qual $j = \sqrt{-1}$ corresponde à unidade imaginária [27].

$$Z = Z_0 \frac{e^{j\omega t}}{e^{j(\omega t - \varphi)}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0(\cos\varphi + j \sin\varphi) = Z' + j Z'' \tag{14}$$

Da análise da Equação 14, verifica-se que a impedância assume uma parte real ($Z' = Z_0 \cos\varphi$) e uma parte imaginária ($Z'' = Z_0 j \sin\varphi$). Deste modo, os valores de impedância podem ser representados e analisados através de dois tipos de gráficos:

- **Diagramas de Nyquist**: exprimem a parte imaginária em função da parte real para os vários valores de frequência. Neste tipo de diagramas, a variação da frequência não é explicitamente representada [26].
- **Diagramas de Bode**: descrevem o logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) ou o desfasamento (φ), em função da frequência (f) [26].

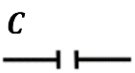
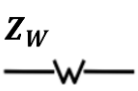
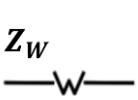
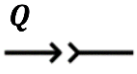
Esta técnica permite a distinção das várias fases que ocorrem no processo de corrosão, uma vez que fenómenos diferentes respondem em frequências diferentes. Fenómenos de natureza mais rápida expressam-se nas frequências mais altas, enquanto que fenómenos mais lentos, como a difusão dos produtos de corrosão, respondem nas frequências mais baixas.

2.3.2.2 Interpretação dos dados de impedância – Circuitos Elétricos Equivalentes

Os fenómenos que ocorrem num sistema eletroquímico podem ser descritos através da associação de elementos elétricos, como resistências ou condensadores. Como tal, a interpretação dos resultados da impedância é normalmente feita através do ajuste dos dados experimentais obtidos a modelos de circuitos elétricos equivalentes (CEEs) [29]. Mais concretamente, num sistema substrato metálico/revestimento, esta abordagem permite acompanhar a evolução da corrosão no substrato, descrevendo processos tais como a absorção de água pelo revestimento, variações na sua resistência ou ainda a ocorrência de delaminação.

Tipicamente, os modelos de CEEs utilizados para descrever os sistemas substrato metálico/revestimento são compostos por uma combinação dos elementos elétricos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Elementos elétricos, símbolo representativo e expressão de impedância [27,30].

Elemento elétrico	Símbolo	Expressão de impedância
Resistência		$Z = R$
Condensador		$Z = \frac{1}{j\ \omega\ C}$
Elemento de *Warburg* infinito		$Z = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}}(1-j)$
Elemento de *Warburg* finito		$Z = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}}(1-j)\tanh\left(\delta\sqrt{\frac{j\ \omega}{D_i}}\right)$
Elemento de fase constante (*CPE – constant phase element*)		$Z = \frac{1}{C\ (j\ \omega)^n}$

σ_i – Elemento de *Warburg*; δ – Espessura da camada de difusão

Uma resistência (R) traduz a oposição de um componente do circuito à passagem de corrente elétrica. Um condensador (C) simboliza a capacidade de um componente de acumular cargas segundo uma distribuição uniforme [29]. Um elemento de *Warburg* (Z_W) representa os fenómenos de transporte de massa difusivos que ocorrem no sistema eletroquímico. Nos sistemas eletroquímicos nos quais se considera que a camada de difusão admite uma espessura infinita, é utilizado o elemento de *Warburg* infinito. Em certas situações, a camada de difusão apresenta porosidade, pelo que não admite uma espessura infinita, sendo considerado o elemento de *Warburg* finito [30].

O elemento de fase constante (*CPE* - do inglês *constant phase element*) foi introduzido por Cole em 1928, no estudo da impedância de esferas em suspensão [31]. Em 1977, Jonscher observou que o *CPE* adapta-se a uma grande variedade de componentes elétricos, sendo considerado um elemento elétrico universal [32]. Por exemplo, para *n* = 0, o *CPE* comporta-se como uma resistência. Para *n* = 1, o *CPE* admite um comportamento capacitivo perfeito, com uma distribuição uniforme das cargas acumuladas [30]. Experimentalmente, esta distribuição uniforme de cargas não acontece, pelo que é usual recorrer-se ao *CPE* para representar um condensador não ideal com uma distribuição não uniforme de cargas [29].

Dada a variedade de sistemas eletroquímicos existentes, é expectável que um circuito elétrico possa ajustar os dados experimentais de vários sistemas. Por outro lado, também é de esperar que um sistema possa ser descrito por diferentes circuitos elétricos. Como tal, é fundamental conhecer os fenómenos físicos e químicos que ocorrem no sistema eletroquímico em estudo, para que possa ser feito um ajuste correto entre os dados experimentais de

impedância e o circuito elétrico equivalente [28]. De forma a ser feita uma correta modulação, devem ser cumpridas as três condições [33]:

1. Todos os elementos do CEE proposto devem ter um significado físico, ou seja, devem estar associados a propriedades físicas do sistema que possam gerar a impedância observada nos resultados experimentais de EIE;
2. O CEE deve ajustar da melhor forma os dados experimentais, com o menor erro possível associado;
3. O modelo de CEE selecionado deve ser o mais simples possível, ou seja, se ao eliminar um componente do circuito este continuar a ser válido, o circuito deve ser simplificado.

2.3.2.2.1 Circuitos elétricos equivalentes para o sistema substrato metálico/revestimento

Nos últimos anos, a utilização da técnica de EIE com o respetivo ajuste dos resultados a CEEs tem vindo a aumentar com o intuito de estudar o processo de degradação nos sistemas substrato metálico/revestimento [28]. Por exemplo, Lu *et al.* (2017) recorreram a esta técnica para investigar as propriedades anticorrosivas de revestimentos orgânicos de poliuretano, onde as amostras foram imersas numa solução de cloreto de sódio de 3,5 %. Graças a este método, os autores conseguiram acompanhar o processo de degradação do revestimento, assim como estimar a razão ideal de NCO/OH para se obter um melhor desempenho anticorrosivo neste tipo de revestimentos [34].

Idealmente, um revestimento não apresenta qualquer grau de porosidade e adere perfeitamente ao substrato, pelo que demonstra um comportamento puramente capacitivo e pode ser representado por um condensador (C_R) [3]. Na Figura 7 a) encontra-se representado o modelo que melhor se adequa a esta situação ideal (CEE 1). É possível observar uma associação em série de um condensador, relativo à capacitância do revestimento, e de uma resistência óhmica (R_S) inerente ao eletrólito e à instalação experimental (por exemplo, impedância dos cabos elétricos). Por norma, esta resistência pode ser desprezada por admitir valores muito próximos de zero [27]. O diagrama de Nyquist relativo a esta associação é composto por uma reta vertical que interseta o eixo das abcissas no valor de R_S, como ilustra a Figura 7 b).

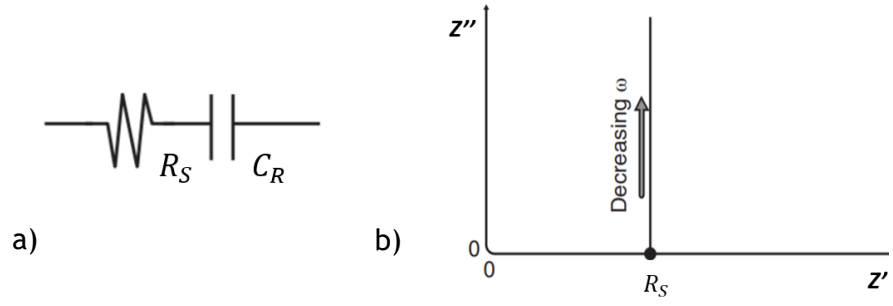


Figura 7 - a) Circuito elétrico equivalente para um sistema metal/revestimento ideal (CEE 1) e b) correspondente diagrama de Nyquist [27].

Contudo, os revestimentos podem ser porosos e por vezes apresentam algumas imperfeições, como riscos ou zonas de menor espessura. Assim, as zonas do revestimento que estão intactas comportam-se como uma barreira a iões e à passagem de corrente elétrica, apresentando um comportamento capacitivo, representado por um condensador. Este elemento (C_R) é uma medida da permeação de água no revestimento, pelo que é expectável que o seu valor aumente à medida que os poros do revestimento aumentam e que a película de revestimento incorpora mais água. Por sua vez, as zonas porosas permitem a entrada de solução eletrolítica, pelo que, em paralelo com o condensador, deve ser considerada uma resistência associada ao transporte de iões nos poros (R_P), cujo valor tende a diminuir ao longo do processo de degradação [3]. O circuito que melhor descreve esta situação (CEE 2) é ilustrado na Figura 8 a). O diagrama de Nyquist que reflete este comportamento é um semicírculo, esquematizado na Figura 8 b).

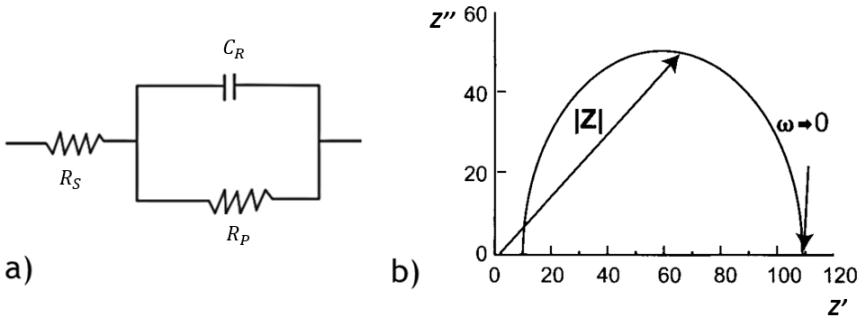


Figura 8 - a) Circuito elétrico equivalente para um sistema metal/revestimento poroso (CEE 2) e b) correspondente diagrama de Nyquist [15,28].

Com o decorrer do tempo de contacto entre o eletrólito e o revestimento, o tamanho dos poros tende a aumentar e a solução eletrolítica acaba por alcançar o substrato metálico, dando início às reações de corrosão [3]. Neste momento surge a resistência à transferência de carga (R_{TC}) associada à transferência de eletrões entre o eletrólito e o metal no processo reativo, sendo que o seu valor varia inversamente com a taxa de corrosão e a área degradada. Adicionalmente, junto à interface substrato metálico/eletrólito, ocorre a formação de uma dupla camada devido à aglomeração dos iões presentes no eletrólito que não participam nas reações de oxidação-redução. Esta dupla camada atua como um condensador e a sua capacitância é denominada de capacitância de dupla camada (C_{DC}) [3,15]. O valor da C_{DC} tende a aumentar com o aumento da área da interface eletrólito/metal, podendo posteriormente diminuir devido à acumulação de produtos de corrosão, que provoca uma diminuição da área de contacto. O modelo que melhor representa este comportamento (CEE 3) encontra-se ilustrado na Figura 9 a). No correspondente diagrama de Nyquist, representado na Figura 9 b), podem ser observados dois semicírculos: um que diz respeito às altas frequências (lado esquerdo), e que fornece informação acerca do revestimento, e um correspondente às frequências mais baixas (lado direito), relacionado com os fenómenos da interface substrato metálico/eletrólito.

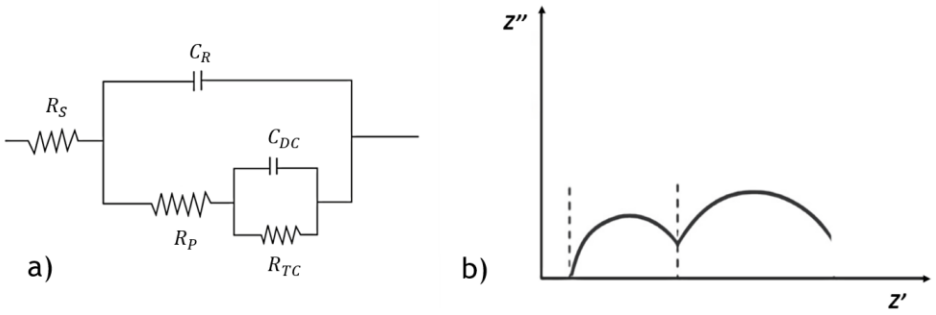


Figura 9 - a) Circuito elétrico equivalente para um sistema metal/revestimento com contacto entre o eletrólito e o metal (CEE 3) e b) correspondente diagrama de Nyquist [15,26].

Com o avançar do processo de corrosão, dá-se início a difusão dos produtos das reações através dos poros, pelo que surge a necessidade de incluir no circuito elétrico o elemento de *Warburg* (Z_W) em série com a resistência à transferência de carga. Este novo circuito (CEE 4) encontra-se demonstrado na Figura 10 a). No respetivo diagrama de Nyquist, ilustrado na Figura 10 b), observa-se uma linha reta com um declive de 45°, correspondente ao elemento de *Warburg*. Uma vez que o processo de difusão é um fenómeno lento, apenas deverá ser detetado a baixas frequências [30].

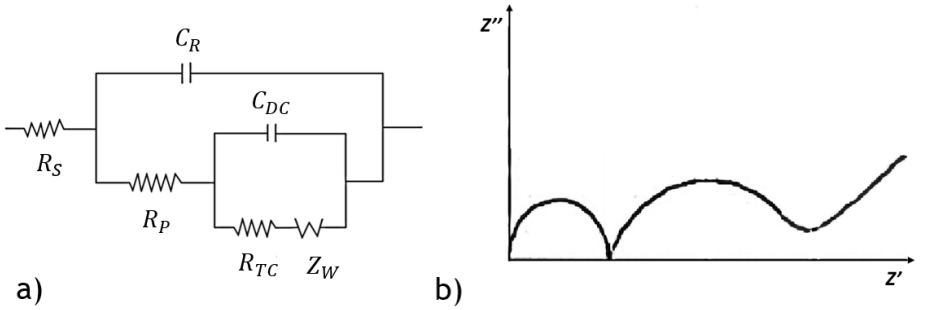


Figura 10 - a) Circuito elétrico equivalente para um sistema metal/revestimento com difusão dos produtos de corrosão (CEE 4) e b) correspondente diagrama de Nyquist [15,28].

Porém, foi reportado por alguns autores que, experimentalmente, nem sempre se verifica o aparecimento de dois semicírculos no diagrama de Nyquist [35,36]. Este fenómeno foi explicado pelo facto de já existir um bom contacto entre o eletrólito e o metal (por exemplo, no caso de revestimentos muito porosos, nos quais se incluem alguns primários) favorecendo o início das reações de oxidação-redução, pelo que a resistência à transferência de carga (R_{TC}) é baixa. Como tal, esta interface terá uma fraca contribuição para os valores de impedância, resultando na sobreposição dos dois semicírculos que traduzem os fenómenos que ocorrem no revestimento e na interface metal/eletrólito [35].

Nestes casos, o CEE 4 não ajusta de forma adequada os dados experimentais, pelo que se recorre ao circuito elétrico equivalente representado na Figura 11 a), também conhecido como circuito elétrico de Randles (CEE 5). No correspondente diagrama de Nyquist, ilustrado na

Figura 11 b), o único semicírculo visível representa em simultâneo os fenómenos relativos ao revestimento e à interface eletrólito/substrato.

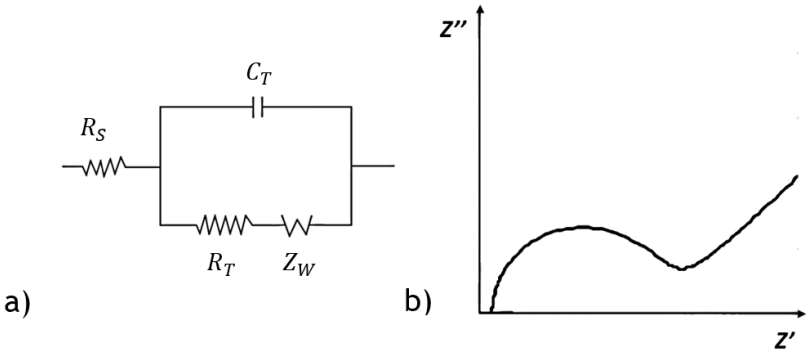


Figura 11 - a) Circuito elétrico equivalente de Randles (CEE 5) e b) correspondente diagrama de Nyquist [28].

O circuito de Randles inclui uma resistência total (R_T) e uma capacitância total (C_T) que contemplam as contribuições das capacitâncias (C_R e C_{DC}) e resistências (R_P e R_{TC}) referidas nos circuitos elétricos equivalentes anteriores. Assim, sempre que se recorrer aos CEEs 3 e 4 para ajustar resultados experimentais, é necessário realizar a soma destas resistências e capacitâncias, de acordo com as Equações 15 e 16, respetivamente [20]. Isto irá permitir a comparação entre dados experimentais nos quais é possível distinguir dois semicírculos (ajustados pelos CEE 3 e 4) e dados experimentais ajustados pelo CEE 5.

$$R_T = R_P + R_{TC} \tag{15}$$

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_R} + \frac{1}{C_{DC}} \tag{16}$$

2.3.3 Método AC/DC/AC

Dado o interesse em avaliar o desempenho de revestimentos anticorrosivos de forma mais expedita, em 1992, Hollaender *et al.* desenvolveram o método AC/DC/AC (do inglês *Alternating Current/Direct Current/Alternating Current)* [37]. Através da combinação de etapas de polarização catódica com medições do estado de degradação pela técnica de EIE, os autores conseguiram prever de forma eficaz as propriedades anticorrosivas de revestimentos aplicados em embalagens utilizadas na indústria alimentar.

Mais tarde, em 2003, Suay *et al.* adotaram este método para avaliar a resistência à corrosão de revestimentos aplicados em substratos de aço, tendo introduzido uma etapa de relaxação de maior duração após a polarização catódica [38].

Em 2004, Bethencourt *et al.* com recurso a esta metodologia estudaram o processo de degradação de duas tintas acrílicas de base aquosa aplicadas em superfícies de aço. Após a comparação dos resultados obtidos através desta técnica com os resultados obtidos com os métodos tradicionais de envelhecimento acelerado, os autores concluíram que a técnica

AC/DC/AC possibilita a redução dos tempos de análise de forma impactante, não alterando o mecanismo de degradação [39].

Posteriormente, também García e Suay (2007) fizeram um estudo com o objetivo de comparar o método AC/DC/AC com os métodos tradicionais de envelhecimento acelerado, tendo obtido resultados correlacionáveis entre os dois métodos para caracterização de revestimentos epóxi utilizados na indústria automóvel. Os autores realçam ainda que a técnica AC/DC/AC permitiu avaliar as propriedades dos revestimentos de forma muito mais rápida e prática, tendo conseguido alcançar em 24 horas os mesmos resultados que obtiveram em mais de 100 dias de ensaios com as técnicas convencionalmente utilizadas [40].

Atualmente, a técnica AC/DC/AC é amplamente utilizada para avaliar o desempenho anticorrosivo dos mais variados revestimentos orgânicos aplicados em diferentes metais [41].

2.3.3.1 Princípio do método AC/DC/AC

O método AC/DC/AC é uma técnica eletroquímica cíclica que combina etapas de caracterização por EIE com etapas de degradação por polarização catódica [42]. Estas etapas encontram-se representadas na Figura 12 e podem ser descritas da seguinte forma:

I. Avaliação do estado inicial do sistema através de um ensaio de EIE com aplicação do valor de tensão de circuito aberto em corrente alternada (AC).
II. Polarização catódica em corrente contínua (DC), de forma a provocar um deslocamento no valor de tensão de equilíbrio no sistema. Nesta etapa é favorecida a degradação do revestimento e, consequentemente, o processo de corrosão do substrato.
III. Período de estabilização, no qual se deve aguardar que o sistema atinja uma nova tensão de equilíbrio.
IV. Nova medição de impedância eletroquímica, de forma a conhecer o novo estado do sistema após a polarização catódica (AC).

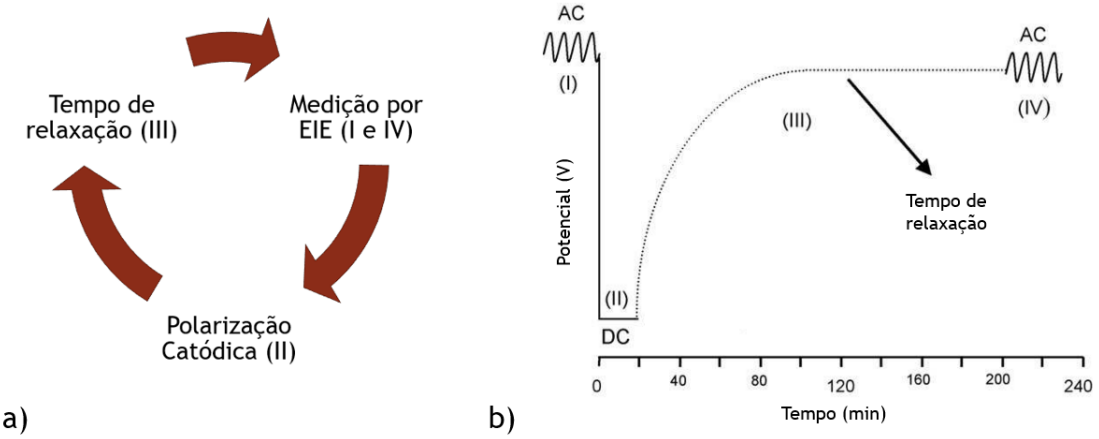


Figura 12 – a) Esquema ilustrativo do ciclo AC/DC/AC b) e representação da diferença de potencial em função do tempo [43].

Na execução deste ciclo, considera-se que o revestimento se encontra degradado quando se observar uma estabilização na etapa III ou quando os diagramas de Nyquist não se alterarem entre ciclos consecutivos.

Na etapa II, na qual é provocada a degradação do revestimento através da polarização catódica, o potencial imposto tem como objetivo provocar a passagem forçada de iões e moléculas de água do eletrólito através do revestimento, com a consequente formação de poros. Para potenciais muito negativos e caso já exista água na interface metal/revestimento, pode ocorrer a formação de hidrogénio gasoso resultante da reação de redução da água, segundo a Equação 17 [20,43].

$$2\ H_2O\ (l) + 2\ e^- \rightarrow H_2\ (g) + 2\ OH^- \quad (17)$$

A formação de hidrogénio gasoso tem como consequência a perda de aderência entre o revestimento e o substrato, originando a formação de bolhas e a delaminação da película. Uma vez que este fenómeno de degradação física não acontece, pelo menos, numa fase inicial, nos ensaios convencionais de envelhecimento acelerado, também na metodologia AC/DC/AC é necessário evitar a sua ocorrência de forma precoce, de modo a garantir que a corrosão se desenvolve exclusivamente através de processos eletroquímicos [20]. Desta forma, esta técnica permitirá retirar as mesmas conclusões que os testes convencionalmente utilizados, relativamente ao desempenho anticorrosivo de revestimentos.

Nos últimos anos, foram publicados alguns trabalhos que propõem modificações ao método AC/DC/AC original, com o intuito de estabelecer uma melhor correlação entre esta técnica e os métodos tradicionais de envelhecimento acelerado. Em 2019, da Silva *Lopes et al.* [20] propuseram uma nova abordagem à técnica AC/DC/AC, na qual são compreendidas duas fases diferentes, para o estudo de dois primários de base aquosa de naturezas epóxi-amina e alquídica-melamina. Numa primeira fase foram realizados ciclos com a aplicação de uma tensão de -4 V durante a etapa de polarização catódica. Numa segunda fase, após se verificar o aparecimento do elemento de *Warburg* no diagrama de Nyquist, o valor da diferença de potencial imposto na etapa DC foi alterado para -1,85 V. Esta variação teve como objetivo forçar a degradação do revestimento de uma forma mais rápida inicialmente, desacelerando-a de seguida, de modo a evitar a formação de hidrogénio gasoso e a consequente delaminação do revestimento. Com esta adaptação, os autores reportaram que os resultados obtidos foram muito semelhantes aos do ensaio em nevoeiro salino, com a vantagem de terem reduzido o tempo de ensaio em 25 %.

Mais recentemente, em 2021, Xu *et al.* [44] estudaram uma alteração ao método AC/DC/AC, na qual aplicaram uma etapa de polarização anódica adicional em cada ciclo, imediatamente após a etapa de polarização catódica. Com esta modificação, os autores conseguiram acelerar de igual forma as reações de corrosão anódica e catódica, representadas

pelas Equações 1 e 2, respetivamente, de forma a aproximar o mecanismo de corrosão ao que acontece nos ensaios de imersão em solução de eletrólito.

2.4 Estudos anteriores realizados na CIN

A aplicação de técnicas eletroquímicas como alternativa aos métodos tradicionais de envelhecimento acelerado já foi objeto de estudo em dissertações anteriormente desenvolvidas na CIN. Em 2018, Lopes [45] recorreu à técnica de EIE para estudar o desempenho anticorrosivo de primários de natureza epóxi-amina e alquídica-melamina, ambos de base aquosa, tendo concluído que o primeiro apresenta um desempenho superior ao segundo. O autor estudou ainda a aplicação da técnica AC/DC/AC para a degradação das amostras, obtendo resultados semelhantes entre esta técnica e os métodos de envelhecimento tradicionais, mas com um tempo de ensaio bastante inferior. Posteriormente, em 2019, também Fonseca [46] reportou ter obtido uma correlação satisfatória entre os ensaios de nevoeiro salino e a metodologia AC/DC/AC no estudo de primários de natureza alquídica de base solvente e de base aquosa tendo conseguido reduzir consideravelmente os tempos de ensaio com a técnica AC/DC/AC.

Mais concretamente, o primário de natureza epóxi de base solvente no qual se debruça esta dissertação, também foi foco de estudo em dissertações anteriores realizadas na CIN. Em 2018, Lopes [45] concluiu que, em provetes intactos, este revestimento não apresenta um grau de degradação significativo mesmo após 2000 horas de exposição de ensaios em NS, graças ao seu elevado desempenho anticorrosivo. Além disso, relativamente à técnica AC/DC/AC, o autor reportou não ter conseguido degradar o revestimento em tempo útil, mesmo testando a aplicação de vários potenciais na etapa DC.

Mais tarde, Pereira (2019) [47] avaliou o mesmo primário aplicado em provetes contemplando um defeito em forma de cruz, de forma a conseguir obter a sua degradação em tempo útil. A autora propôs uma nova abordagem à metodologia AC/DC/AC, na qual diminuiu gradualmente o potencial aplicado durante a etapa DC, de -1,0 V até -1,75 V. Com esta alteração, foi possível obter a degradação dos provetes num período de tempo mais curto e os resultados obtidos entre os ensaios de NS e a técnica AC/DC/AC foram concordantes.

Mais recentemente, em 2021, também Parece [48] estudou o primário PES aplicado em provetes com defeito, tendo proposto uma nova metodologia, na qual combinou etapas do método eletroquímico AC/DC/AC com etapas nas quais se aplicou um ambiente caracterizado por condições utilizadas no ensaio em nevoeiro salino. Com esta abordagem, o autor concluiu ser possível reduzir os tempos de envelhecimento em cerca de 60 %, tendo obtido resultados semelhantes aos obtidos no método convencional de nevoeiro salino.

3 Materiais e Métodos

Nesta dissertação foi estudado um primário epóxi de base solvente, que foi designado por PES, aplicado em provetes de aço. As principais características deste primário encontram-se apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características do primário em estudo.

Primário	PES
Natureza Química	Epóxi-Amina
Meio	Solvente
Pigmento anticorrosivo	Fosfato de zinco
Condições de secagem/cura	Mínimo 7 dias, à temperatura e humidade ambiente
Espessura de película seca	50 µm – 60 µm

O primário em estudo foi aplicado em provetes de aço liso, de dimensões 100 x 150 x 0,6 mm^3, previamente lixados e desengordurados para remoção de quaisquer contaminantes da superfície e promoção de uma melhor aderência. A aplicação foi realizada com recurso a uma pistola convencional de alimentação por gravidade, da marca Graco® e modelo Finnex. Uma vez decorrido o tempo mínimo de cura recomendado para o produto, foi medida a espessura de película seca de cada amostra com recurso a um medidor portátil da marca Elcometer®. O princípio de funcionamento deste medidor baseia-se num método de indução eletromagnética, que permite medir a espessura de revestimentos aplicados em superfícies metálicas, de forma não destrutiva. Posteriormente, os provetes foram isolados com fita adesiva com o intuito de impedir a ocorrência de corrosão na face não revestida e arestas.

De forma a garantir a repetibilidade dos resultados obtidos, foi necessário selecionar amostras inicialmente semelhantes. Para tal, começou-se por aplicar um elevado número de provetes, sujeitando-os de seguida a medições de impedância eletroquímica com o intuito de conhecer o seu estado inicial. Posteriormente, foram selecionados provetes com espessuras e espetros de impedância iniciais semelhantes entre si. Os provetes selecionados apresentam uma espessura de película seca compreendida entre 50 µm e 60 µm, que é a espessura recomendada para o produto em estudo. A informação relativa à espessura dos provetes selecionados encontra-se apresentada no Apêndice A. A seleção de amostras que não apresentem defeitos ou imperfeições no revestimento é um passo fundamental para que não

ocorra a formação de hidrogénio gasoso numa fase precoce dos ensaios, dado que a sua presença facilita o contacto entre o eletrólito e o metal.

3.1 Nevoeiro salino

Os ensaios de exposição a nevoeiro salino (NS) foram realizados numa câmara de nevoeiro salino Q-FOG idêntica à representada na Figura 13 [18].

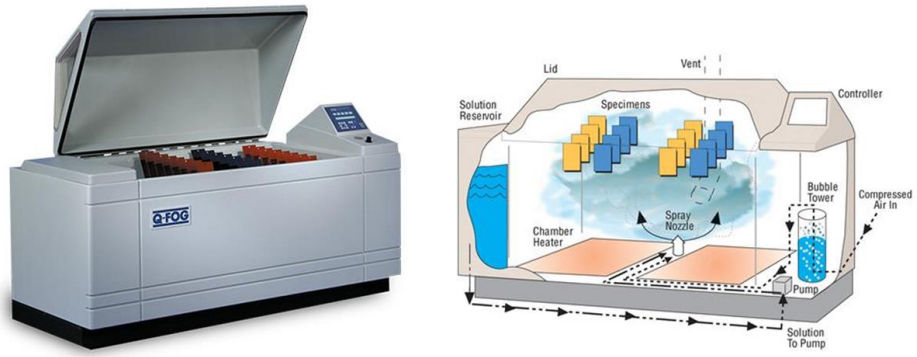


Figura 13 - Câmara de nevoeiro salino [18].

As condições experimentais aplicadas nos ensaios de nevoeiro salino foram estabelecidas de acordo com a norma ISSO 9227, segundo a qual a câmara deve ser mantida a uma temperatura constante de 35 °C e as amostras devem ser contínua e uniformemente pulverizadas com uma solução de cloreto de sódio de concentração (50 ± 5) g/L e pH entre 6,5 e 7,2.

Com o intuito de caracterizar de forma pormenorizada a evolução da degradação, os provetes foram sujeitos a caracterizações periódicas pela técnica de EIE, de acordo com a periodicidade definida na Figura C.1 do Apêndice C. Adicionalmente, foi feita uma análise complementar relativamente ao grau de corrosão e de empolamento segundo a norma ISO 4628, que avalia o estado das amostras por comparação com padrões visuais de referência e/ou percentagem da área afetada. As diretrizes que guiam esta avaliação encontram-se no Apêndice B.

3.2 Câmara de Condensação

Os ensaios em câmara de condensação (CC) foram realizados nas condições experimentais definidas pela norma ISO 6270-1, a qual estabelece que as amostras devem ser expostas a uma atmosfera com humidade relativa de 100 % e a uma temperatura constante de (38 ± 2) °C. Nestes testes, os provetes encontram-se inclinados 60° em relação ao plano horizontal e são continuamente sujeitos à condensação de água na superfície revestida. A câmara de condensação utilizada QCT encontra-se representada na Figura 14 [19].

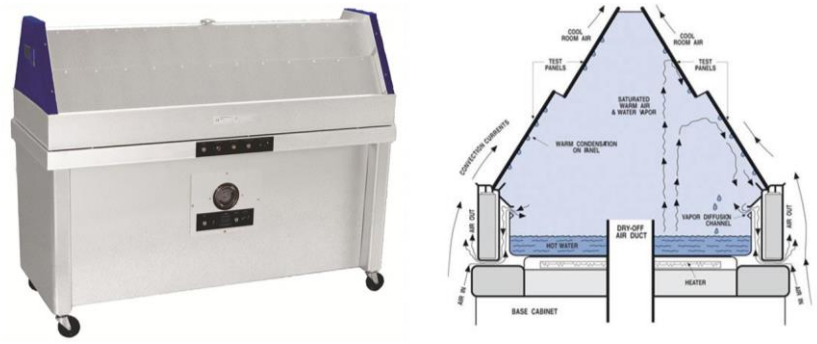


Figura 14 - Câmara de condensação [19].

De forma análoga aos ensaios em nevoeiro salino, os provetes em câmara de condensação foram sujeitos a medições periódicas de impedância eletroquímica (segundo a periodicidade definida na Figura C.1 do Apêndice C) e avaliados segundo a norma ISO 4628.

3.3 Ensaios de imersão

À semelhança dos ensaios em câmara de nevoeiro salino e câmara de condensação, também os testes de imersão são amplamente utilizados no estudo do comportamento de revestimentos anticorrosivos. Por norma, nestes testes as amostras são submersas por completo numa solução de eletrólito. No entanto, os ensaios de imersão realizados nestas condições provocam a fragilização do revestimento nas zonas laterais do provete, o que resulta num empolamento demasiado precoce da película.

Desta forma, optou-se por realizar os ensaios de imersão apenas numa pequena área da amostra. Para tal, foi colado um tubo de acrílico no provete, com 2 cm de diâmetro interno e 4 cm de altura. O tubo foi parcialmente cheio com solução de cloreto de sódio de concentração (50 ± 5) g/L, conforme se encontra esquematizado na Figura 15. Estes ensaios foram realizados a uma temperatura de 50 °C através da colocação dos provetes em contacto com a solução eletrolítica no interior de uma estufa. A abertura superior dos tubos foi tapada com Parafilm® de forma a evitar a evaporação da solução de eletrólito. Os ensaios de imersão foram acompanhados através de caracterizações pela técnica de EIE, com a frequência estabelecida na Figura C.1 do Apêndice C.

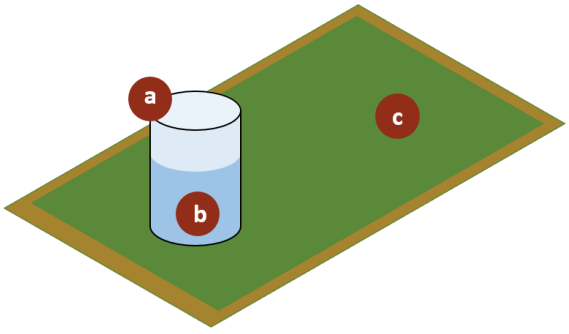


Figura 15 - Representação esquemática dos ensaios de imersão: a) Cilindro em acrílico; b) Eletrólito; c) Provete.

3.4 Espetroscopia de Impedância Eletroquímica

Como referido anteriormente, a avaliação do estado dos provetes submetidos a ensaios de nevoeiro salino, câmara de condensação e imersão foi feita através dos dados de impedância obtidos pela técnica de EIE. Os ensaios de EIE foram realizados na instalação experimental demonstrada na Figura 16, constituída por uma gaiola de Faraday, uma célula eletroquímica, um potencióstato com analisador de frequências AUTOLAB PGSTAT302N e um computador com o *software* de aquisição de dados NOVA (versão 1.11.2).



Figura 16 - Instalação experimental utilizada nos ensaios eletroquímicos: a) Célula eletroquímica; b) Gaiola de Faraday; c) Potencióstato AUTOLAB; d) Computador.

A célula eletroquímica utilizada para os ensaios de nevoeiro salino e câmara de condensação, representada na Figura 17, possui uma configuração de três elétrodos: o elétrodo de referência, um contra elétrodo e o elétrodo de trabalho. O elétrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl saturado de KCl, sendo a sua função fornecer um potencial estável, que é utilizado como referência para medir o potencial no elétrodo de trabalho. O contra elétrodo consistiu numa rede de nióbio revestida com platina. Por sua vez, o elétrodo de trabalho corresponde ao substrato metálico revestido que se pretende estudar.

Em cada ensaio, o tubo de acrílico da célula eletroquímica (de 6,2 cm de diâmetro) foi parcialmente cheio com a solução de eletrólito de cloreto de sódio, de concentração (50 ± 5) g/L, ficando uma área de cerca de 30 cm^2 do provete em contacto com a solução eletrolítica. De forma a impedir o vazamento da solução, o tubo de acrílico possui um O-ring na abertura inferior que é comprimido entre duas placas de acrílico.

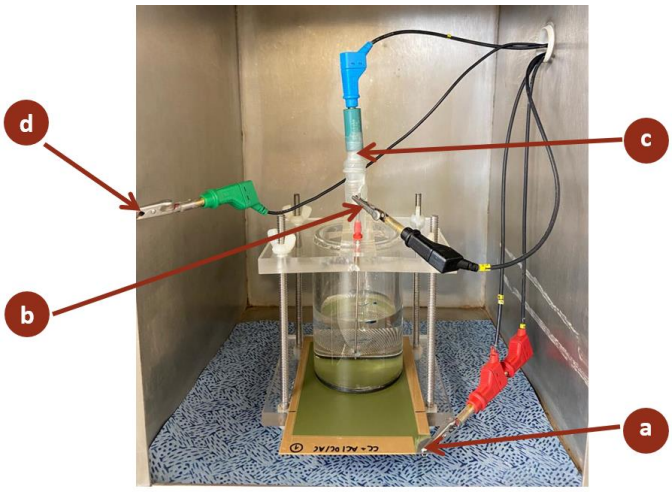


Figura 17 - Célula eletroquímica utilizada nas medições de impedância para os provetes sujeitos a ensaios de NS e CC: a) Elétrodo de trabalho; b) Contra elétrodo; c) Elétrodo de referência; d) Elétrodo de terra.

No caso dos provetes sujeitos a testes de imersão, a célula eletroquímica utilizada foi a representada na Figura 18. Nesta célula, recorreu-se ao tubo de acrílico de 2 cm de diâmetro previamente colado ao provete, resultando numa área de contacto entre o provete e o eletrólito de cerca de 3 cm^2. O elétrodo de referência utilizado foi igualmente de Ag/AgCl saturado de KCl, sendo o contra elétrodo substituído por um fio de platina.

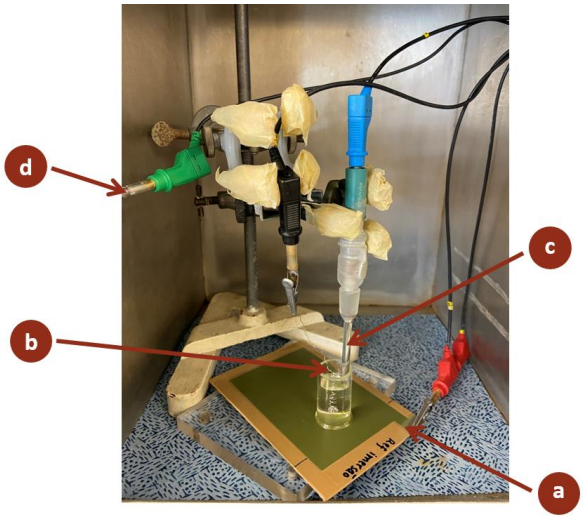


Figura 18 - Célula eletroquímica utilizada nas medições de impedância para os provetes sujeitos a ensaios de imersão: a) Elétrodo de trabalho; b) Contra elétrodo; c) Elétrodo de referência; d) Elétrodo de terra.

As medições de impedância foram realizadas na gama de frequências de 0,1 Hz a 100 kHz e a amplitude da perturbação sinusoidal aplicada foi de 10 mV. A validade dos dados obtidos através da espetroscopia de impedância eletroquímica está dependente do cumprimento de quatro critérios [49]:

- **Casualidade:** A resposta observada deve ser resultado apenas da perturbação AC aplicada, não devendo ser influenciada por nenhuma perturbação externa. Este critério foi assegurado através da utilização de uma gaiola de Faraday, que isola a célula eletroquímica de eventuais perturbações do meio exterior.
- **Linearidade:** A relação entre o potencial aplicado e a corrente de resposta deve ser linear ou pseudolinear, obedecendo à Lei de Ohm, o que foi conseguido através da aplicação de uma perturbação de pequena amplitude (10 mV).
- **Estabilidade:** O potencial aplicado não deve ser destrutivo, permitindo que o sistema volte ao seu estado inicial após a perturbação. Isto foi garantido através da aplicação de uma perturbação com um valor de potencial igual ao OCP.
- **Continuidade:** Para a gama de frequências em estudo, os valores de impedância devem ser finitos, o que foi verificado na gama de frequências considerada.

Como foi referido no capítulo 2, uma vez obtidos os dados de impedância, estes são interpretados através do seu ajuste a circuitos elétricos equivalentes. Para este efeito, foi utilizado o *software* ZView®, que permite estimar os valores de cada um dos componentes do CEE utilizado. Devido à distribuição não uniforme das cargas (característica de sistemas não homogéneos, como é o caso de um revestimento poroso), os condensadores foram substituídos por elementos de fase constante (*CPE*). Nos CEE considerados, todos os *CPE* se encontram em paralelo com uma resistência, pelo que a capacitância corrigida pode ser calculada a partir da Equação 18, na qual $C_{CPE,T}$ representa a capacitância medida, $C_{CPE,P}$ é um parâmetro empírico que varia entre 0 e 1 e R é o valor da resistência que se encontra em paralelo com o *CPE* [20].

$$C = \frac{(C_{CPE,T}\ R)^{\frac{1}{C_{CPE,P}}}}{R} \tag{18}$$

3.5 Método AC/DC/AC combinado

3.5.1 Método AC/DC/AC combinado

O método AC/DC/AC é uma técnica eletroquímica de envelhecimento acelerado, que consiste na intercalação de etapas de caracterização pela técnica de EIE com etapas de polarização catódica, seguidas de um período de estabilização. As condições experimentais para realizar o método AC/DC/AC em revestimentos orgânicos aplicados em substratos metálicos encontram-se descritas na norma ISO 17463. No entanto, a duração e a intensidade da tensão catódica aplicada na etapa DC, assim como o tempo de relaxação, podem variar consoante o sistema em estudo.

Como mencionado previamente, o primário em estudo é um revestimento de elevada robustez anticorrosiva, para o qual, num estudo anterior, não foi possível acelerar o seu

envelhecimento em tempo útil. Deste modo, na tentativa de acelerar a sua degradação, mas sem alterar o mecanismo de corrosão, foi proposto combinar os métodos tradicionais de envelhecimento acelerado com ciclos AC/DC/AC pré-definidos.

Para tal, os provetes foram sujeitos a ensaios de nevoeiro salino, câmara de condensação ou imersão e, de acordo com a periodicidade apresentada na Figura C.2 do Apêndice C, os provetes foram retirados do respetivo ensaio e foram submetidos a um ciclo AC/DC/AC, no qual a etapa de DC consistiu na aplicação de uma tensão de -2,0 V com a duração de 1000 segundos e tempo de relaxação de 800 segundos. A aplicação de uma etapa de polarização catódica (etapa DC) mais longa teve como objetivo promover o desequilíbrio do sistema, baixando o seu OCP, para que a posterior exposição aos ensaios de envelhecimento tradicionais despoletasse as reações de corrosão de forma mais rápida.

A aplicação da metodologia de AC/DC/AC foi feita nos mesmos potencióstato e *software* utilizados nas análises pela técnica de EIE. As medidas de impedância das etapas em corrente alternada foram igualmente efetuadas numa gama de frequências compreendida entre 0,1 Hz e 100 kHz, admitindo-se uma amplitude do sinal imposto de 10 mV.

4 Resultados e Discussão

Nesta dissertação foi estudado o comportamento de um primário epóxi de base solvente de alto desempenho anticorrosivo, PES, aplicado em substratos de aço. Utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para caracterizar as amostras durante o processo de envelhecimento através dos métodos tradicionais de envelhecimento acelerado adotados, nomeadamente ensaios em câmara de condensação, em câmara de nevoeiro salino e de imersão.

Com o intuito de se perceber a forma de atuação do pigmento anticorrosivo à base de fosfato de zinco na proteção do substrato à degradação por corrosão, foi ainda criada uma nova formulação do primário em estudo, aqui denominada de PES-2, a qual não possui este pigmento na sua constituição. Os provetes aplicados com este revestimento foram sujeitos a ensaios em câmara de de nevoeiro salino com caracterizações periódicas pela técnica de EIE.

Numa segunda parte do trabalho, numa tentativa de degradar o revestimento PES de forma mais expedita, foi testada a combinação de etapas de envelhecimento acelerado por recurso às técnicas convencionais com ciclos pré-definidos de AC/DC/AC.

Por último, foi realizado um estudo do desempenho do revestimento em estudo em câmara de nevoeiro salino quando este é sujeito a um defeito prévio de diferentes dimensões.

Assim, nos subcapítulos seguintes, serão apresentados os resultados obtidos para os diferentes estudos, bem como as principais conclusões retiradas dos mesmos. No Apêndice D encontram-se explicados os fundamentos necessários para a interpretação dos dados de impedância, bem como os diagramas de Nyquist obtidos em cada ensaio.

4.1 Ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados obtidos para os provetes submetidos aos ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado, mais concretamente os ensaios realizados em câmara de condensação (CC), em câmara de nevoeiro salino (NS) e por imersão. Como referido, estes provetes foram sujeitos a caracterizações periódicas pela técnica de EIE de acordo com a frequência definida na Figura C.1 do Apêndice C, de forma a acompanhar pormenorizadamente a evolução da sua degradação.

Na Figura 19 a) e b) encontra-se representada a evolução dos parâmetros da resistência total (R_T) e capacitância total (C_T), respetivamente, para estes ensaios. Os valores apresentados para os ensaios em CC e NS resultam da média obtida para os provetes analisados (ver Tabela A.1, no Apêndice A), sendo também apresentado o respetivo desvio padrão. Relativamente aos ensaios de imersão, foi apenas estudada uma amostra.

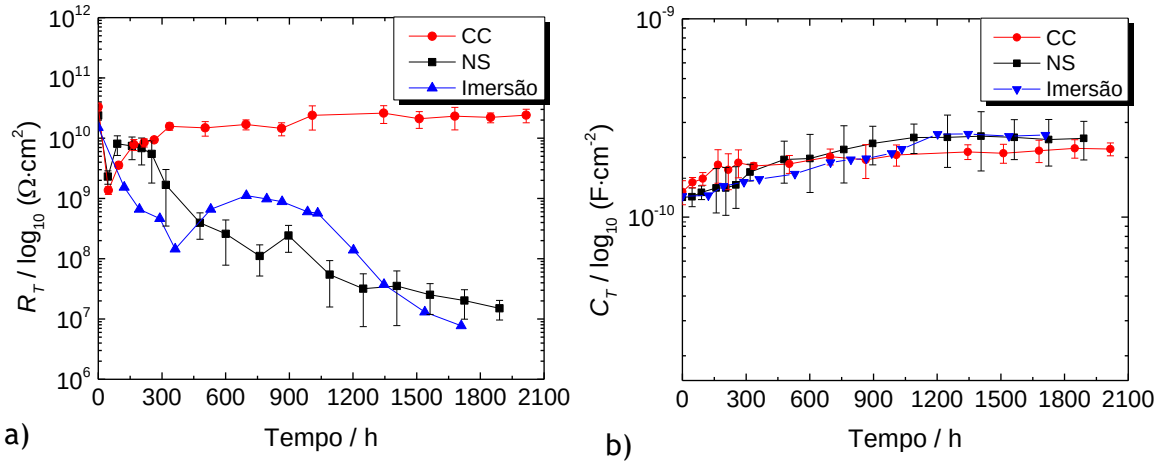


Figura 19 - Evolução da a) resistência total e da b) capacitância total em função do tempo, para os ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado.

Através da análise da Figura 19 a), verifica-se que a **resistência total** média dos provetes envelhecidos em câmara de condensação sofreu uma diminuição do seu valor nas primeiras 48 horas de ensaio. Esta diminuição inicial pode ser atribuída à rápida incorporação de eletrólito nos poros da película, característica de um revestimento poroso, que resulta numa diminuição do valor da resistência nos poros (R_P) e, consequentemente, da resistência total. Entre as 48 horas e as 336 horas de ensaio, o parâmetro R_T retorna a valores próximos do seu valor inicial, estabilizando até ao final do ensaio. Seria de esperar que, com o decorrer do tempo de ensaio e do processo de degradação do revestimento, se observasse uma contínua diminuição deste parâmetro, resultante do aumento do número e do tamanho de poros, mas tal não se verifica. Esta subida e recuperação do valor da resistência total observada pode dever-se à ação do pigmento anticorrosivo existente no primário em estudo. Como foi referido no capítulo 2, o pigmento anticorrosivo à base de fosfato de zinco tem a capacidade de proteger o substrato contra a corrosão através da formação de uma película de fosfato, promovendo o bloqueio dos poros previamente existentes no revestimento, o que pode justificar o aumento e a estabilização do valor da resistência após as 48 horas de ensaio. Um estudo encontrado na literatura, que investigou a degradação de um revestimento epóxi contendo um pigmento à base de fosfato de zinco na sua constituição, corrobora a tendência para o parâmetro R_T sofrer um aumento do seu valor após uma descida inicial, tendo, neste estudo, este comportamento sido atribuído à ação reparadora do pigmento [15]. Desta forma, verifica-se que, em 2015 horas de ensaio em câmara de condensação, não foi possível degradar as amostras, o que pode ser comprovado pelos elevados valores do parâmetro R_T observados, assim como pelo comportamento altamente capacitivo apresentado nos diagramas de Nyquist (ver Figura D.2 a D.6, no Apêndice D), o que confirma que não ocorreu corrosão no substrato. Estes resultados mostram que uma duração de 2015 horas de ensaio em câmara de condensação não é suficiente

para promover a degradação de provetes intactos revestidos com o primário PES, o que confirma a elevada robustez deste revestimento.

Relativamente aos provetes submetidos a ensaios de nevoeiro salino, nas primeiras horas de ensaio, verifica-se um comportamento semelhante ao observado para o ensaio em câmara de condensação: ocorreu uma diminuição do valor da resistência total nas primeiras 48 horas, resultado da rápida incorporação de eletrólito nos poros do revestimento, com a consequente diminuição do valor da resistência nos poros (R_P). Entre as 48 horas e as 96 horas de ensaio, verifica-se um aumento do parâmetro R_T, que se mantém aproximadamente constante até às 252 horas de ensaio. Este aumento da resistência total pode ser novamente justificado pela ação reparadora do pigmento anticorrosivo, que possibilita o bloqueio dos poros existentes e retarda a evolução do processo de degradação [15]. No entanto, contrariamente ao observado nos ensaios em câmara de condensação, a partir das 319 horas, a resistência total média tende a diminuir até ao final do ensaio. É importante referir que, a partir deste momento, foram detetadas pequenas bolhas na película, cujo tamanho e densidade tenderam a aumentar com o decorrer do tempo. Como tal, a diminuição do valor do parâmetro R_T a partir das 319 horas de ensaio pode ser justificada pelo aumento da quantidade de eletrólito retida na película, resultante da formação de novos poros e do empolamento da mesma. Com a exposição prolongada, é expectável que a resistência do poro se torne muito menor que a resistência à transferência de carga e, por sua vez, que esta última diminua com o início da corrosão eletroquímica. Assim, a diminuição gradual do valor de R_T observada durante o período final do ensaio pode ser atribuída à diminuição da R_{TC}. Contudo, pode constatar-se que em 1890 horas de ensaio não foi evidente a formação de um patamar estável no valor de R_T, nem se observou o aparecimento do elemento de *Warburg* nos diagramas de Nyquist (ver Figura D.7 a D.11, no Apêndice D), pelo que se considera que não foi possível obter um estado final de degradação das amostras intactas submetidas a ensaios de nevoeiro salino.

Por sua vez, analisando os dados obtidos nos ensaios de imersão, é possível verificar que a evolução do valor da resistência total sofre um decréscimo acentuado do seu valor até às 362 horas de ensaio. O facto de nestes ensaios existir um contacto permanente dos provetes com a solução eletrolítica a uma temperatura de 50 °C, pode justificar a obtenção de uma degradação mais rápida do revestimento, comparativamente aos ensaios em nevoeiro salino e em câmara de condensação, nos quais o contacto é feito sob a forma de pulverização ou vapor. Porém, a ação reparadora do fosfato de zinco apenas é observada a partir das 362 horas, refletindo-se no aumento do valor da R_T e na sua estabilização até às 1034 horas de ensaio. A partir deste instante, o valor da resistência total diminui até ao final do ensaio, de forma semelhante ao observado no envelhecimento por nevoeiro salino. Nas últimas horas de ensaio, a diminuição do parâmetro R_T é atribuída à diminuição da resistência à transferência de carga (R_{TC}).

Novamente, em 1710 horas de ensaio de imersão, não se verificou uma estabilização do parâmetro R_T, nem o aparecimento do elemento de *Warburg* no diagrama de Nyquist (ver Figura D.12, no Apêndice D), o que indica que deveria ser dada continuidade ao ensaio de forma a ser possível promover um estado de degradação da amostra considerado final, isto é, que o valor do parâmetro R_T fosse de 10^6 $\Omega \cdot cm^2$ [46,47].

No que diz respeito à evolução da **capacitância total**, analisando a Figura 19 b), no início do período de exposição em ensaio em câmara de condensação verifica-se um ligeiro aumento do seu valor (nas primeiras 336 horas), estabilizando de seguida e até ao final do ensaio. Conforme foi mencionado, o parâmetro C_R está relacionado com a quantidade de eletrólito absorvida pelo revestimento, sendo expectável que este aumente à medida que a película de revestimento incorpora mais água. Como tal, o ligeiro aumento do parâmetro C_T nas primeiras horas de ensaio é justificado pela acumulação de eletrólito nos poros da película. A estabilização do valor de C_T a partir das 336 horas suporta a hipótese de que poderá ocorrer uma obstrução dos poros inicialmente existentes no revestimento por ação do pigmento anticorrosivo, impedindo que a película absorva mais eletrólito.

Os ensaios em câmara de nevoeiro salino e por imersão apresentam um comportamento semelhante no que diz respeito à evolução da capacitância total, verificando-se um aumento do seu valor até cerca das 1200 horas de exposição, o que traduz o aumento da quantidade de eletrólito incorporada gradualmente pela película. Numa fase mais avançada destes ensaios, verifica-se uma estabilização dos valores de C_T, o que pode ser atribuído à contribuição da capacitância de dupla camada (C_{DC}). Este parâmetro traduz a acumulação de cargas na dupla camada elétrica formada na interface eletrólito/substrato, sendo que o seu valor aumenta com o aumento da área de revestimento degradada, mas diminui com a acumulação de produtos de corrosão. Como tal, o balanço entre os dois fenómenos poderá ser responsável por estabilizar o valor da capacitância total até ao final dos ensaios.

Por fim, comparando os três ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado estudados, verifica-se que os ensaios em câmara de nevoeiro salino e os ensaios de imersão foram os mais promissores na degradação deste primário, uma vez que promoveram a obtenção de um valor de resistência total final menor em comparação com os obtidos nos ensaios em câmara de condensação, sendo, de ambos, o ensaio de imersão o mais eficaz. Estes resultados podem dever-se à presença do ião cloro que, embora muito lentamente, parece favorecer a degradação deste sistema, mas também à temperatura mais elevada a que o ensaio foi realizado. Possivelmente, o ião cloro retarda a função da camada protetora formada pela ação do pigmento anticorrosivo, permitindo a propagação do eletrólito, a evolução das reações de corrosão e a diminuição do valor da resistência total. Não foram encontrados na literatura dados que suportem esta explicação, podendo ser importante no futuro a realização de um estudo

mais aprofundado que permita compreender os processos reativos que poderão ser desencadeados na presença do ião cloro.

Ainda assim, nenhum dos três ensaios tradicionais estudados permitiu obter um estado de corrosão considerado avançado nas amostras revestidas com o primário PES no tempo útil desta dissertação.

4.1.1 Estudo da influência do pigmento anticorrosivo

Com o intuito de estudar o comportamento do revestimento PES na ausência do pigmento anticorrosivo à base de fosfato de zinco, foi criada uma nova formulação deste primário, aqui intitulada de PES-2, a qual não possui este pigmento na sua constituição. De referir, que a eliminação do pigmento anticorrosivo da formulação implicou o ajuste das quantidades dos restantes componentes de forma a serem mantidos aproximadamente constantes os parâmetros característicos da formulação padrão. Os provetes revestidos com esta formulação foram sujeitos a ensaios de nevoeiro salino com caracterizações periódicas pela técnica de EIE, de acordo com a periodicidade definida na Figura C.3 do Apêndice C.

Na Figura 20 a) e b) é ilustrada a evolução da resistência total e da capacitância total, respetivamente, em função do tempo para as amostras submetidas a ensaios em câmara de nevoeiro salino. Os valores apresentados resultam da média obtida para os provetes analisados (ver Tabela A.2, no Apêndice A), sendo também apresentado o respetivo desvio padrão. Para uma melhor comparação, são também apresentados os parâmetros de ajuste obtidos para os ensaios em nevoeiro salino da formulação original do revestimento PES.

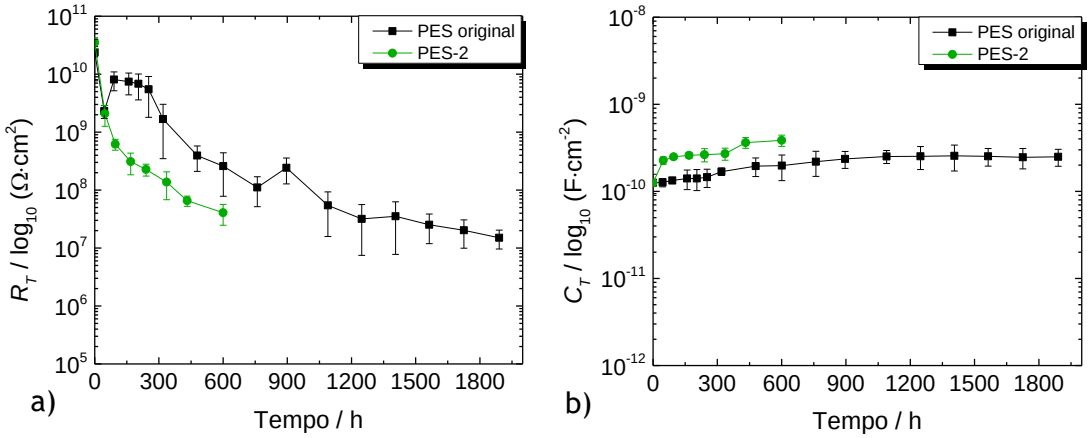


Figura 20 - Evolução da a) resistência total e da b) capacitância total em função do tempo, para as amostras de PES e PES-2 submetidas a ensaios em câmara de nevoeiro salino.

Observando a Figura 20 a), é possível constatar que ambos os primários apresentam uma resistência total inicial semelhante (10^{11} Ω·cm^2), o que indica que o pigmento anticorrosivo não teve influência nas propriedades de barreira iniciais do revestimento. Verifica-se ainda que a resistência total do revestimento PES-2, à imagem do que acontece no primário original, diminui acentuadamente nas primeiras horas de exposição, o que mais uma vez é atribuído à

rápida incorporação de eletrólito pelos poros da película de revestimento, com consequente diminuição do parâmetro R_P. No entanto, ao contrário do que acontece no primário original, após esta acentuada degradação inicial, o parâmetro R_T continua a diminuir, sem se verificar a recuperação deste valor após as primeiras horas de ensaio. A ausência de um período no qual se verifica o abrandamento da degradação do revestimento, parece suportar a ideia de que a sua ocorrência no primário original é devido à ação reparadora do pigmento anticorrosivo, já que a presença deste componente é a única diferença entre estes dois revestimentos.

Relativamente à capacitância total, cuja história é ilustrada na Figura 20 b), a sua evolução numa etapa inicial dos ensaios é semelhante para os dois primários, verificando-se um aumento do seu valor no início do período de exposição em ensaio de nevoeiro salino, associado ao aumento da quantidade de eletrólito incorporado. Por limitações de tempo de estágio, não foi possível prolongar o ensaio em nevoeiro salino do primário PES-2 para além das 600 horas, no entanto seria expectável observar-se um período de estabilização do parâmetro C_T, atribuído à contribuição da capacitância de dupla camada (C_{DC}). Constata-se ainda que o valor da capacitância total para o revestimento PES-2 assume valores superiores ao longo de todo o ensaio, indicando um maior estado de degradação deste revestimento comparativamente à formulação original [50].

4.2 Ensaios de envelhecimento tradicionais + AC/DC/AC

Como foi referido anteriormente, o primário PES é um primário de natureza epóxi e base solvente que possui na sua constituição um pigmento à base de fosfato de zinco com propriedades anticorrosivas. É conhecido por apresentar uma elevada robustez e um alto desempenho anticorrosivo, pelo que o seu estudo através dos métodos de envelhecimento convencionais requer longos tempos de ensaio, como foi demonstrado no subcapítulo anterior. Por norma, na empresa CIN, este primário não é sujeito a ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado sem que previamente seja aplicado um defeito na película do revestimento. Neste sentido, na tentativa de reduzir o tempo de envelhecimento necessário para previsão do comportamento anticorrosivo deste tipo de primários, foram testados os diferentes ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado mencionados anteriormente combinados com ciclos pré-definidos de AC/DC/AC. Com a inclusão de uma etapa de polarização catódica (DC), pretendeu-se forçar a passagem de iões do eletrólito através do revestimento, induzindo a sua falha e permitindo a ocorrência das reações de corrosão no substrato, sem, no entanto, alterar o mecanismo de degradação que ocorre nos ensaios de envelhecimento convencionais.

A diferença de potencial a aplicar deve ser um parâmetro cuidadosamente determinado, pelo que foram realizados ensaios preliminares para ser obtida a tensão ideal. Nestes testes,

os provetes foram sujeitos a vários ciclos consecutivos de AC/DC/AC e foram estudados vários valores de diferença de potencial na etapa DC, de forma a identificar qual o valor máximo em que não se verifica a formação de bolhas de hidrogénio. Foram testadas as diferenças de potencial de -4,0 V, -2,0 V, -1,85 V, -1,4 V e -1,2 V, tendo-se verificado a delaminação da película nos ensaios realizados com os três primeiros potenciais, após a aplicação de vários ciclos. Observou-se ainda que, com a aplicação de valores de tensão superiores a -1,4 V, o processo de degradação ocorria de forma excessivamente lenta. Desta forma, uma vez que na abordagem considerada se pretendia aplicar ciclos espaçados no tempo (em vez de ciclos consecutivos), optou-se por aplicar uma tensão de -2,0 V, de forma a promover uma entrada mais rápida de iões e de água na película de revestimento.

Na Figura 21 compara-se a evolução resistência total obtida para as amostras sujeitas aos ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado combinados com ciclos AC/DC/AC. Os valores apresentados resultam da média obtida para os provetes analisados em cada um dos ensaios (ver Tabela A.3, no Apêndice A), sendo também apresentado o respetivo desvio padrão. Para efeitos de comparação, é também apresentada a evolução da resistência total das amostras submetidas unicamente aos ensaios tradicionais. Na Figura C.2 do Apêndice C, encontra-se representada a periodicidade da aplicação de ciclos AC/DC/AC às amostras testadas.

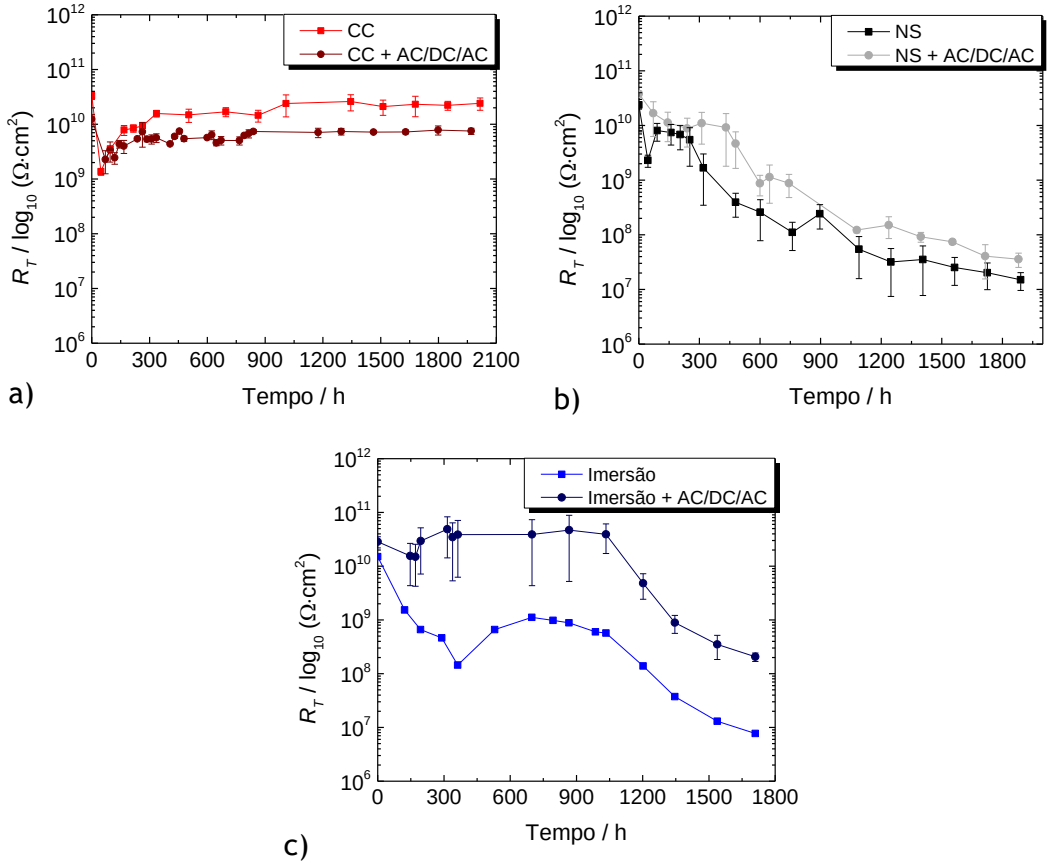


Figura 21 - Evolução da resistência total em função do tempo relativa aos ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado e destes combinados com ciclos AC/DC/AC: a) Câmara de condensação; b) Nevoeiro Salino; c) Imersão.

Através da análise da Figura 21 a), pode constatar-se que a evolução da resistência total dos provetes sujeitos ao ensaio em câmara de condensação combinado com envelhecimento eletroquímico seguiu uma tendência semelhante à verificada para os provetes sujeitos exclusivamente a ensaios em CC. Ou seja, é observada uma descida inicial do parâmetro R_T, seguida de um aumento e estabilização do seu valor até ao final do ensaio. No entanto, para o ensaio eletroquímico combinado com CC, nas primeiras horas não se verifica uma descida tão acentuada da resistência total, sugerindo que o pigmento anticorrosivo atua de forma mais célere quando são aplicados ciclos de AC/DC/AC. Adicionalmente, apesar de este ensaio exibir uma resistência total inferior ao longo do tempo, esta diferença não é considerada significativa, uma vez que a R_T inicial média destes provetes também já era mais baixa.

Relativamente ao ensaio de nevoeiro salino combinado com ciclos AC/DC/AC, representado na Figura 21 b), também se verifica que a resistência total possui um comportamento idêntico ao observado nos provetes submetidos unicamente a ensaios em NS. Novamente, nas primeiras horas de ensaio eletroquímico combinado não se denota um decrescimento tão abrupto do parâmetro R_T, o que parece indicar que a aplicação de ciclos AC/DC/AC acelera a ação protetora do pigmento anticorrosivo à base de fosfato de zinco. Por volta das 310 horas de ensaio de eletroquímico combinado, foi observado o empolamento da película nos provetes estudados. No entanto, este fenómeno também foi verificado nos provetes em que não foram realizadas etapas de envelhecimento eletroquímico, pelo que a delaminação da película registada não pode ser considerada uma causa direta da aplicação de ciclos AC/DC/AC. Em ambos os ensaios foi observada uma diminuição da resistência total até aos instantes finais, sem se notar uma estabilização deste parâmetro, pelo que se considera não ter sido atingido um estado de degradação final para estes provetes.

Por último, observando a Figura 21 c), relativa aos ensaios de imersão, é possível verificar que também neste caso a resistência total evoluiu de forma semelhante para os dois ensaios e também que no ensaio eletroquímico combinado não se observa a diminuição deste parâmetro nos instantes iniciais. Neste ensaio, também não foi possível alcançar um estado de degradação considerado final para as amostras em tempo útil.

Perante estes resultados, pode inferir-se que, com a combinação dos ensaios de envelhecimento acelerado convencionais com etapas de envelhecimento eletroquímico, não se verificou uma redução do tempo necessário à degradação dos provetes em estudo, para nenhum dos ensaios adotados. De notar que, em certas situações, nomeadamente no período inicial dos ensaios em NS e imersão (Figura 21 b) e c), não se verificou a descida abrupta dos valores de resistência total o que pode ser indicativo que o mecanismo de proteção conferido pelo fosfato de zinco foi ativado mais cedo pela aplicação do potencial catódico das etapas AC/DC/AC. Em mais detalhe, comparando os diagramas de Nyquist antes e após a aplicação de um ciclo

AC/DC/AC, foi verificado um aumento nos valores de impedância, como se encontra demonstrado na Figura 22, na qual é apresentado um exemplo para cada um dos ensaios realizados.

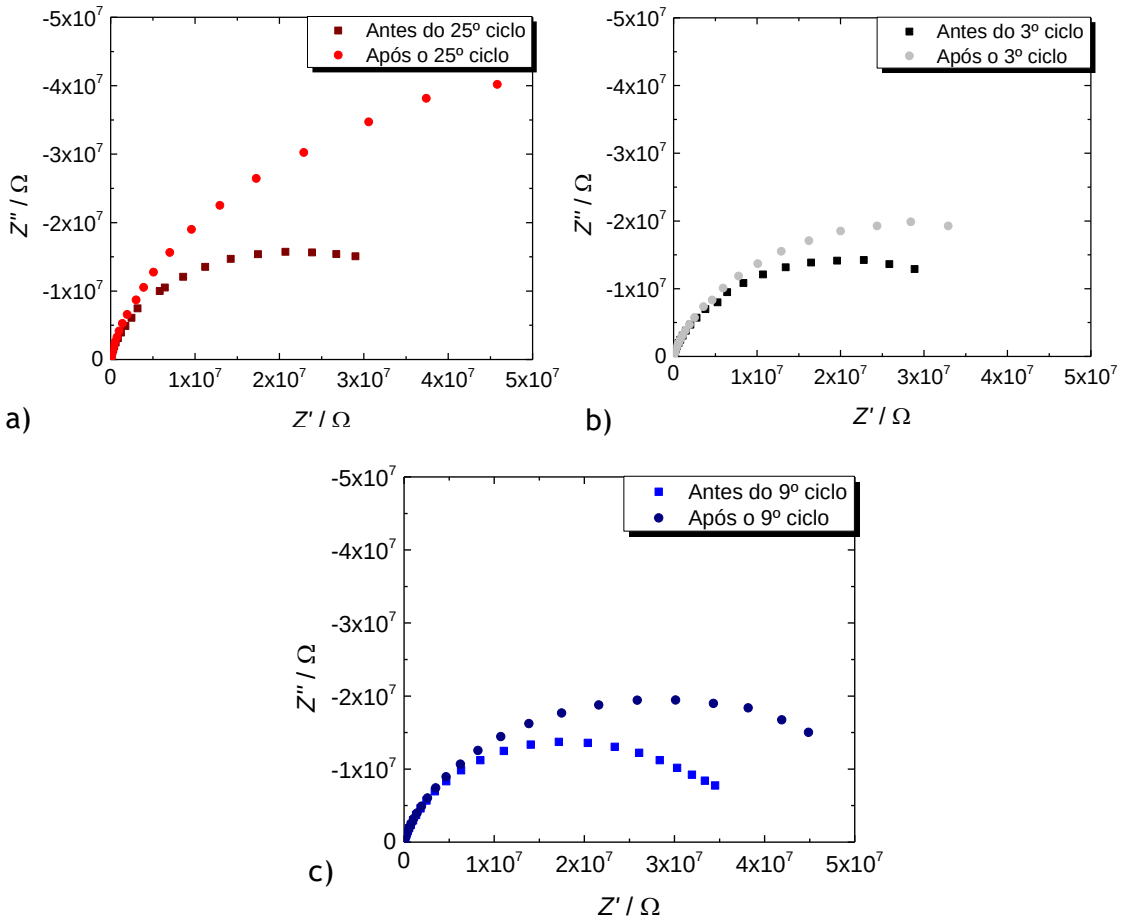


Figura 22 - Diagrama de Nyquist *antes e após a aplicação de um ciclo AC/DC/AC: a) Provete P4 - CC; b) Provete P1 - NS c) Provete P3 - imersão.*

Analisando a Figura 22, pode deduzir-se que, após a aplicação de um ciclo AC/DC/AC, as três amostras revestidas recuperaram ligeiramente o seu desempenho. Contrariamente ao esperado, estes resultados sugerem que o AC/DC/AC parece potenciar o poder de proteção do pigmento anticorrosivo à base de fosfato de zinco, acelerando a formação da película passivadora de fosfato, com o consequente aumento dos valores de impedância.

Um mecanismo para a ação reparadora do fosfato de zinco foi proposto Liu *et al.* (2016) [51]. Segundo os autores, à medida que o eletrólito penetra a película, nos microporos do revestimento ocorre a dissolução do ferro metálico, de acordo com a Equação 1. Por sua vez, o oxigénio é reduzido, segundo a Equação 2.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^{-} \quad (1)$$

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^{-} \rightarrow 4\,OH^{-} \quad (2)$$

De seguida, o ião ferro II é hidrolisado, como demonstra a Equação 19:

$$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^{+} + H^{+} \quad (19)$$

Os iões H^+ assim produzidos acidificam a solução eletrolítica, acelerando a reação de oxidação do ferro. Ao mesmo tempo, os iões H^+ reagem com o fosfato de zinco segundo a Equação 20:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 2\ H^{+} \rightarrow 3\ Zn^{2+} + 2\ HPO_4^{2-} \quad (20)$$

Posteriormente, os iões Zn^{2+} e HPO_4^{2-} reagem com o hidróxido formado no cátodo pela redução do oxigénio, de acordo com as Equações 21 e 22:

$$Zn^{2+} + 2\ OH^{-} \leftrightarrow Zn(OH)_2 \downarrow \quad (21)$$

$$HPO_4^{2-} + OH^{-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H_2O \quad (22)$$

As reações entre os iões PO_4^{3-} e Fe^{2+} formam um filme de fosfato de ferro ($FePO_4$), que precipita e promove um bloqueio dos poros existentes, atuando como uma barreira física e impedindo a propagação do eletrólito na interface substrato/revestimento e, consequentemente, as reações de corrosão. Na Figura 23 é apresentada uma representação esquemática deste mecanismo.

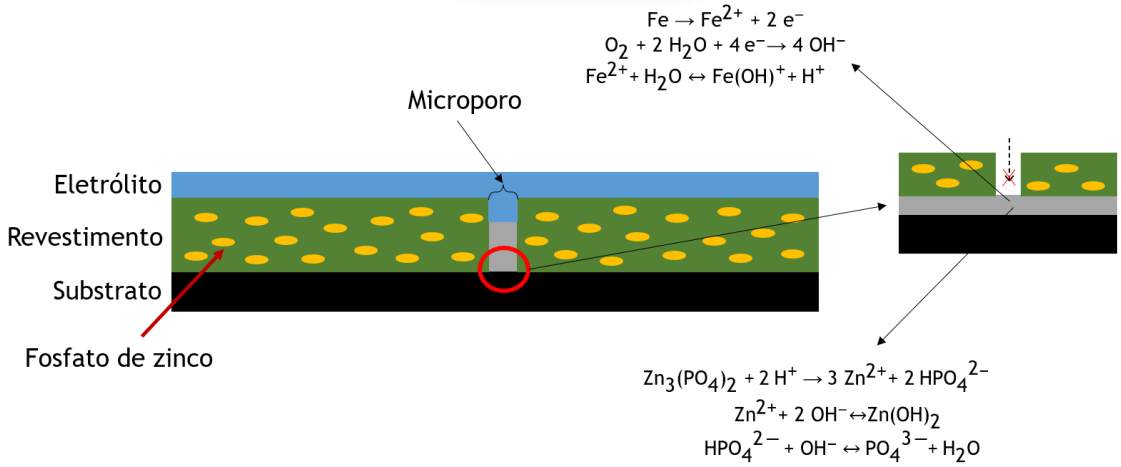


Figura 23 - Representação esquemática do mecanismo de ação reparadora do $Zn_3(PO_4)_2$ (adaptado de [52]).

Ainda de acordo com os mesmos autores, a aplicação de uma etapa de polarização catódica parece alterar o mecanismo de proteção do fosfato de zinco. A reação de redução do oxigénio mantém-se (Equação 2), no entanto, os eletrões são fornecidos pelo potencial catódico imposto, em vez da reação de oxidação do ferro. Neste caso, a reação do fosfato de zinco segue a Equação 23:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 6\ OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + 2\ PO_4^{3-} \quad (23)$$

Desta forma, a combinação de etapas nas quais ocorre a aplicação de um ciclo AC/DC/AC permite a formação de uma maior quantidade de iões fosfato em solução, que ficam disponíveis

para reagir com o ião ferro (II), acelerando a formação da película protetora de $FePO_4$ e $Zn(OH)_2$.

Assim, perante os resultados obtidos pela combinação de ciclos AC/DC/AC com os ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado, contata-se que o mecanismo de proteção do pigmento de fosfato de zinco parece ser potenciado, favorecendo a formação da película de fosfato de ferro e desacelerando as reações de corrosão.

4.3 Provetes com defeito

Segundo os resultados obtidos nos ensaios de envelhecimento acelerado (convencionais e eletroquímicos), confirma-se que o primário em estudo apresenta um elevado desempenho anticorrosivo, uma vez que não demonstrou um estado de degradação final em nenhum dos ensaios realizados, o que se crê ser graças à ação protetora do pigmento anticorrosivo à base de fosfato de zinco utilizado na sua formulação.

No entanto, no que diz respeito à proteção anticorrosiva, é importante que o revestimento tenha a capacidade de proteger o substrato através do estabelecimento de uma barreira física entre os agentes corrosivos e o metal e que mantenha, tanto quanto possível, as suas propriedades mesmo aquando da ocorrência de um defeito, imperfeição ou dano estrutural. Neste sentido, foi proposto o estudo do comportamento do primário PES quando a película é sujeita a um defeito controlado, de forma a simular eventuais danos que possam ocorrer em condições reais de utilização.

Para tal, foram selecionados três provetes revestidos com o primário PES de espessura semelhante (ver Apêndice A), nos quais foram realizados danos prévios na película, traduzindo-se em diferentes áreas de metal exposto, de acordo com a Tabela 3. A área de metal exposto foi medida com recurso ao *software* ImageJ. As fotografias referentes a estes provetes encontram-se disponíveis no Apêndice E.

Tabela 3 – Área de metal exposto para os 3 provetes com defeito (valores aproximados).

Provete	Área de metal exposto / mm^2
1	0,020
2	0,057
3	0,095

Os provetes selecionados foram sujetos a ensaios de nevoeiro salino e o seu desempenho foi estudado através de medições de impedância pela técnica de EIE, de acordo com a

periodicidade definida na Figura C.4 do Apêndice C. A evolução do parâmetro resistência total obtida pela ajuste dos dados experimentais é apresentada na Figura 24.

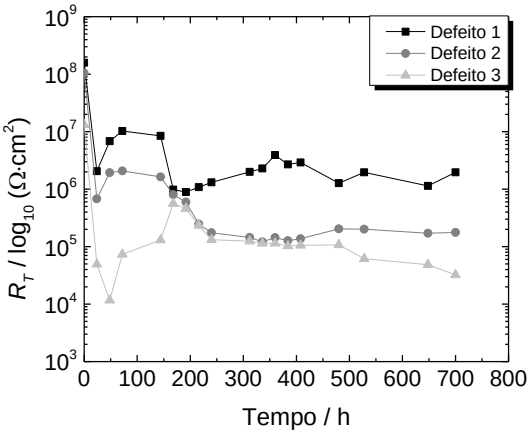


Figura 24 - Evolução da resistência total em função do tempo relativa aos ensaios em câmara de nevoeiro salino dos provetes do primário PES com defeito.

Observando a Figura 24, é possível constatar que, como seria expectável, o valor da resistência total inicial das amostras é tanto menor quanto maior for a área de metal exposto. Tratando-se de amostras nas quais o revestimento apresenta um defeito prévio, o valor da resistência total é principalmente influenciado pela resistência à transferência de carga (R_{TC}). Como foi referido no capítulo 2, este parâmetro varia inversamente com a área degradada e, por conseguinte, com a área de metal exposto. Numa fase inicial dos ensaios, verificou-se uma diminuição do parâmetro R_T para as três amostras estudadas, o que pode ser justificado pelo início das reações de corrosão na zona de metal exposto em contacto com a solução eletrolítica. Com o decorrer dos ensaios, a formação de uma camada de óxido sobre o metal exposto faz diminuir a área da interface substrato/eletrólito e, consequentemente, retarda o processo de corrosão, o que se reflete no aumento do valor da resistência total observado nas horas seguintes. A partir das 150 horas, aproximadamente, verificou-se uma diminuição significativa do parâmetro R_T para os três provetes, o que reflete o empolamento da película observado na zona adjacente ao defeito, que se traduziu num aumento da área de metal em contacto com o eletrólito. A posterior estabilização da R_T observada na fase final do ensaio é justificada pelo equilíbrio entre as reações de corrosão e a formação da camada de óxido sobre o metal exposto.

Relativamente ao provete com a menor área de metal exposto (Defeito 1), constata-se que a sua resistência total estabilizou no valor de $10^6\ \Omega{\cdot}cm^2$. Recordando os resultados apresentados na Figura 19 a) relativos aos provetes intactos submetidos a ensaios de nevoeiro salino, verifica-se que, às 1890 horas de ensaio, se obteve uma resistência total de $10^7\ \Omega{\cdot}cm^2$, com tendência a decrescer caso o tempo de ensaio fosse prolongado. Como tal, seria expectável que o parâmetro R_T continuasse a diminuir e atingisse o valor de $10^6\ \Omega{\cdot}cm^2$, antes de estabilizar. Perante isto, pode concluir-se que, mesmo na presença de um defeito, caso este seja de pequenas dimensões, a resistência total do revestimento tende a estabilizar em valores

semelhantes aos que se verificaram em provetes intactos, pelo que poderá considerar-se que o revestimento mantém as suas propriedades.

No caso do provete com a maior área exposta (Defeito 3), verifica-se que, no final do tempo de ensaio considerado, o seu valor da resistência total encontrava-se ainda em tendência descendente, apesar de menos acentuada que anteriormente. Este fenómeno pode ser justificado pelo aumento do empolamento da película observado na zona adjacente ao defeito. Em 700 horas de ensaio, o valor da R_T atingiu os 10^4 Ω·cm^2, aproximando-se do valor atingido em provetes com um defeito em forma de cruz de grandes dimensões num estado final de degradação [47,48].

Por último, foi realizado um estudo da aplicação do método combinado de envelhecimento em nevoeiro salino e ciclos AC/DC/AC em amostras com um defeito prévio. Para tal, utilizou-se um provete no qual foi replicado o Defeito 1, resultando numa área de metal exposto de cerca de 0,020 mm^2. Dado que nesta amostra o se metal encontra diretamente em contacto com a solução eletrolítica na zona do defeito, optou-se pela aplicação de uma tensão de -1,1 V na etapa de DC, de forma a evitar a ocorrência da reação de redução da água, a formação de bolhas de hidrogénio e a consequente delaminação do revestimento nessa zona.

Na Figura 25 é apresentada a evolução da resistência total em função do tempo. As etapas de envelhecimento eletroquímico foram aplicadas de acordo com a periodicidade definida na Figura C.5 do Apêndice C.

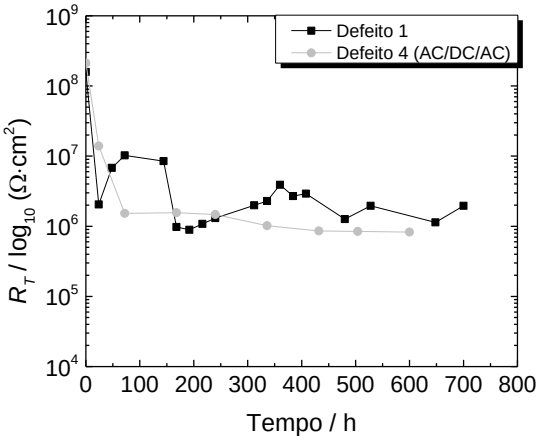


Figura 25 - Evolução da resistência total em função do tempo relativa ao ensaio em nevoeiro salino e ao mesmo combinado com ciclos AC/DC/AC, em provetes com defeito.

Novamente, de acordo com a Figura 25, a evolução da resistência total dos provetes com defeito sujeitos ao ensaio em nevoeiro salino combinado com envelhecimento eletroquímico foi semelhante à verificada para os provetes também com defeito sujeitos unicamente a ensaios de NS. A R_T inicial foi igual para os dois ensaios, seguida de uma diminuição do seu valor nas primeiras horas. No entanto, no ensaio eletroquímico combinado não se observou o aumento

deste parâmetro após a descida inicial, o que pode ser justificado pelo facto de o método AC/DC/AC atuar diretamente no metal exposto, dificultando a deposição da camada de óxido.

4.4 Considerações finais acerca das técnicas eletroquímicas

Por último, neste capítulo serão apresentadas algumas considerações acerca do trabalho desenvolvido e das técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo do desempenho de revestimentos anticorrosivos, nomeadamente a técnica de EIE e o método AC/DC/AC.

Perante os resultados obtidos nesta dissertação e nos trabalhos anteriormente desenvolvidos na CIN [45-48], é certo afirmar que a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma poderosa ferramenta de investigação, tendo sido demonstrada a sua aplicabilidade como complemento fundamental para uma melhor compreensão dos resultados obtidos pelos métodos de envelhecimento acelerado utilizados na empresa. Através desta técnica, foi possível identificar as várias fases do processo de degradação e fazer comparações pormenorizadas entre diferentes revestimentos e entre diferentes ensaios, informação que não seria possível obter sem o auxílio desta ferramenta.

No que diz respeito ao método AC/DC/AC como alternativa aos métodos tradicionais de envelhecimento acelerado, foi provado nos estudos anteriores que este se revelou eficaz em degradar vários revestimentos de forma mais expedita, sem alterar o mecanismo de degradação que ocorre naturalmente neste tipo de sistemas [45-47]. No entanto, este método apresenta como principais limitações o facto de requerer uma cuidadosa parametrização das condições de ensaio, que poderão variar consoante o tipo de revestimento em estudo, e de se encontrar limitado a uma amostra de cada vez, aquando da adoção de um equipamento básico (equipamentos mais completos e dispendiosos permitiriam a realização de vários ensaios em simultâneo). A abordagem proposta nesta dissertação, na qual se propôs a combinação de etapas de envelhecimento acelerado convencional com ciclos AC/DC/AC pré-definidos, daria a possibilidade de envelhecer várias amostras em paralelo. Contudo, neste trabalho foi demonstrado que, no caso de revestimentos altamente robustos em termos anticorrosivos, e que possuem na sua constituição pigmentos anticorrosivos como o fosfato de zinco, o método AC/DC/AC não se revelou vantajoso na redução do tempo de degradação de provetes intactos relativamente à adoção dos métodos convencionais de forma isolada. A eficácia deste pigmento na proteção anticorrosiva está comprovada desde 1997, num estudo realizado por Weng *et al.* [53], no qual foi investigado o desempenho do pigmento em solução aquosa.

Atualmente, a técnica AC/DC/AC é amplamente utilizada para estudar as propriedades de barreira e a aderência de revestimentos a substratos metálicos através da aplicação de uma diferença de potencial suficientemente negativa, que permite a formação de hidrogénio gasoso no substrato e, consequentemente, o empolamento da película de revestimento [42,54,55].

5 Conclusões

O estudo realizado na presente dissertação teve como objetivo avaliar o desempenho de um primário epóxi de base solvente (PES) com um elevado desempenho anticorrosivo e, numa segunda fase, propor uma metodologia capaz de promover a degradação das amostras num período de tempo mais curto que o necessário através dos métodos convencionais de envelhecimento acelerado. Para tal, foi estudada uma nova abordagem que combina estes métodos com etapas de AC/DC/AC.

No primeiro estudo, as amostras revestidas com este primário foram submetidas a ensaios em câmara de nevoeiro salino, em câmara de condensação e por imersão e o seu comportamento foi avaliado através da técnica de espetroscopia de impedância eletroquímica. Esta técnica provou ser uma valiosa ferramenta de investigação, permitindo caracterizar e quantificar com rigor os fenómenos inerentes ao processo de corrosão, que não seriam detetados de outra forma. Os dados adquiridos através da técnica de EIE foram ajustados a circuitos elétricos equivalentes e os respetivos parâmetros, resistência total e capacitância total, foram determinados e comparados. Os resultados obtidos mostram que os ensaios de imersão foram os mais eficazes na degradação deste revestimento, seguidos pelos ensaios em nevoeiro salino. Por sua vez, relativamente aos ensaios em câmara de condensação, não foi possível verificar qualquer alteração no estado de degradação dos provetes revestidos com este primário, tendo estes mantido sempre uma resistência total muito elevada.

Foi ainda criada uma nova formulação do primário em estudo (PES-2) a qual não possui o pigmento anticorrosivo à base de fosfato de zinco na sua constituição. Os provetes revestidos com PES-2 foram sujeitos a ensaios de nevoeiro salino e foi demonstrado que a presença do pigmento anticorrosivo não tem influência nas propriedades de barreira iniciais do revestimento. Provou-se ainda que este pigmento possui um papel fundamental no elevado desempenho do revestimento original (PES), tendo sido discutido um possível mecanismo de atuação do mesmo.

Relativamente ao ensaio eletroquímico combinado, foi possível provar que a abordagem adotada não altera o mecanismo de degradação dos provetes comparativamente aos ensaios de envelhecimento tradicionais realizados isoladamente, tendo sido observada uma evolução semelhante entre os ensaios. No entanto, esta abordagem demonstrou não ser vantajosa, uma vez que não permitiu reduzir o tempo de envelhecimento de provetes intactos revestidos com o primário PES. Foi ainda verificado que a aplicação de uma etapa de polarização catódica em provetes intactos parece potenciar o efeito de proteção do pigmento anticorrosivo à base de fosfato de zinco presente no revestimento em estudo.

Por último, foi realizado um estudo do desempenho do primário em estudo quando sujeito a um defeito prévio de diferentes tamanhos. Demonstrou-se que a presença de um dano na película implica uma diminuição do valor da resistência total inicial do revestimento, sendo este valor tanto menor quanto maior for a área de metal exposto. No entanto, para defeitos de pequenas dimensões, pode considerar-se que o revestimento manteve o seu desempenho, uma vez que a resistência total estabiliza em valores semelhantes ao observado em provetes intactos. Por sua vez, quando o dano é de maiores dimensões, a evolução da corrosão é mais acentuada, verificando-se um decaimento da resistência total em 700 horas de ensaio em nevoeiro salino.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

A presente dissertação tinha como objetivo estudar o comportamento de um revestimento de elevado desempenho anticorrosivo, com recurso a ensaios convencionais de envelhecimento acelerado e com o auxílio de caracterizações periódicas pela técnica de EIE. Foi possível confirmar a elevada robustez do revestimento em estudo, tendo sido os ensaios de imersão os mais eficazes em degradar o mesmo. Com o trabalho realizado, demonstrou-se a aplicabilidade das técnicas eletroquímicas como complemento fundamental para a melhor compreensão dos resultados obtidos pelos métodos de envelhecimento acelerado utilizados.

Posteriormente, foi proposta uma nova metodologia com o intuito de acelerar o envelhecimento deste primário, a qual combina os ensaios em câmara de condensação, em câmara de nevoeiro salino ou por imersão com ciclos AC/DC/AC. Esta abordagem não se revelou vantajosa quando comparada com os métodos convencionais de envelhecimento acelerado, uma vez que não permitiu reduzir o tempo de envelhecimento das amostras comparativamente com os métodos convencionais de forma isolada.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A maior limitação sentida no desenvolvimento desta dissertação prende-se com o pouco tempo disponível para realizar os ensaios planeados, não só relacionado com o tempo de cura necessário para o produto em estudo, mas principalmente devido à longa duração dos ensaios de envelhecimento acelerado, que se prolongaram por meses.

Como trabalho futuro, seria interessante explorar a técnica AC/DC/AC para avaliar a aderência de revestimentos a substratos metálicos, dado que na literatura tem vindo a ser utilizada com bons resultados. Além disso, sugere-se o estudo do mecanismo de corrosão do primário PES na presença do ião cloro, de modo a perceber de que forma a atividade do pigmento anticorrosivo à base de fosfato de zinco é influenciado pela presença deste ião.

6.3 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido ao longo deste estágio foi bastante desafiante, uma vez que, no caso da aplicação da metodologia AC/DC/AC ao revestimento estudado, os resultados obtidos demonstraram o contrário do que seria expectável. No entanto, esta dissertação representa mais um avanço no que diz respeito às técnicas eletroquímicas como complemento dos métodos

tradicionais de envelhecimento acelerado, tendo permitido obter conhecimento relativamente aos mecanismos de corrosão que ocorrem no primário estudado.

A nível pessoal, este estágio foi uma experiência extremamente enriquecedora que me possibilitou adquirir conhecimento científico na área da eletroquímica e da indústria das tintas e vernizes. Permitiu-me ainda aprender a focar na procura de soluções para eventuais problemas que possam surgir e, acima de tudo, fez-me crescer enquanto pessoa e futura engenheira química.

7 Referências

1. Revie, R. W. *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Wiley, 2008.
2. Chico, B., De la Fuente, D., Díaz, I., Simancas, J., Morcillo, M. Annual Atmospheric Corrosion of Carbon Steel Worldwide. An Integration of ISOCORRAG, ICP/UNECE and MICAT Databases. *Materials,* **10**, 601, 2017.
3. Razavi, R. S. *Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection*. IntechOpen, 2012.
4. CIN - Corporação Industrial do Norte, S. A. *Quem Somos*. 2022; Disponível em: https://cin.com/corporate/pt/quem-somos. Acedido a 23 de junho de 2022.
5. McNaught, A. D., Wilkinson, A., Pure, I. U. o., Chemistry, A. *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*. Blackwell Science, 1997.
6. CIN - Corporação Industrial do Norte, S. A. *Manual de Indústria*. Maia, 2007.
7. Frauches-Santos, C., Albuquerque, M. A., Oliveira, M. C. C., Echevarria, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. *Revista Virtual de Química,* **6**, 292-309, 2014.
8. Kruger, J. e Begum, S. Corrosion of Metals: Overview. 2016.
9. Ahmad, Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier Science, 2006.
10. Feser, R., Gräfen, H., Horn, E.-M., Schlecker, H., Schindler, H. Corrosion, 1. Electrochemical. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*2015:1-46.
11. Stansbury, E. E. e Buchanan, R. A. *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. ASM International, 2004.
12. Sørensen, P. A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., Weinell, C. E. Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research,* **6**, 135-176, 2009.
13. Jones, F., Nichols, M., Pappas, S. Effect of Pigments on Coating Properties. 2017:323-330.
14. Hellio, C. e Yebra, D. Key issues in the formulation of marine antifouling paints. *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*: Woodhead Publishing.
15. Duraisamy, R., Pownsamy, K., Asgedom, G. Chemical Degradation of Epoxy-Polyamide Primer by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *ISRN Corrosion*, 2012.
16. Shao, Y., Jia, C., Meng, G., Zhang, T., Wang, F. The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel. *Corrosion Science,* **51**, 371-379, 2009.
17. Hao, Y., Liu, F., Han, E.-H., Anjum, S., Xu, G. The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating. *Corrosion Science,* **69**, 77-86, 2013.
18. Q-LAB. *Q-FOG SSP & CCT CYCLIC CORROSION TESTERS*. 2022; Disponível em: https://www.q-lab.com/products/q-fog-cyclic-corrosion-chamber/q-fog-ssp-cct. Acedido a 25 de março de 2022.
19. Q-LAB. *QCT Condensation Tester*. 2022; Disponível em: https://www.q-lab.com/products/qct-condensation-tester/qct-condensation-tester. Acedido a 25 de março de 2022.
20. da Silva Lopes, T., Lopes, T., Martins, D., Carneiro, C., Machado, J., Mendes, A. Accelerated aging of anticorrosive coatings: Two-stage approach to the AC/DC/AC electrochemical method. *Progress in Organic Coatings,* **138**, 105365, 2020.

21. Ciucci, F. Modeling electrochemical impedance spectroscopy. *Current Opinion in Electrochemistry,* **13**, 132-139, 2019.

22. Mansfeld, F., Kendig, M. W., Tsai, S. Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements. *Corrosion,* **38**, 478-485, 1982.

23. Armas, R. A., Gervasi, C. A., Di Sarli, A., Real, S. G., Vilche, J. R. Zinc-Rich Paints on Steels in Artificial Seawater by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Corrosion,* **48**, 379-383, 1992.

24. Macdonald, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta,* **51**, 1376-1388, 2006.

25. Lin, D., Wang, X., Zhang, M., Yuan, S., Xu, F., Bao, D., Wang, H. A robust and eco-friendly waterborne anti-corrosion composite coating with multiple synergistic corrosion protections. *Composites Part B: Engineering,* **232**, 109624, 2022.

26. Pham, P. V. *21st Century Nanostructured Materials - Physics, Chemistry, Classification, and Applications in Industry, Biomedical, and Agriculture*. 2022.

27. O'Hayre, R., Cha, S. W., Colella, W., Prinz, F. B. *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, 2016.

28. Lvovich, V. F. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. Wiley, 2012.

29. Amirudin, A. e Thieny, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings,* **26**, 1-28, 1995.

30. Bos, W. M. *Prediction of coating durability - Early detection using electrochemical methods*. Tom Bos, 2008.

31. Cole , K. S. Electric Impedance of Suspensions of Spheres. *Journal of General Physiology,* **12**, 29-36, 1928.

32. Jonscher, A. K. The 'universal' dielectric response. *Nature,* **267**, 673-679, 1977.

33. Bonora, P. L., Deflorian, F., Fedrizzi, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta,* **41**, 1073-1082, 1996.

34. Lu, F., Song, B., He, P., Wang, Z., Wang, J. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on the degradation of acrylic polyurethane coatings. *RSC Adv,* **7**, 13742-13748, 2017.

35. Hong, T. T., Sun, Y. H., Jepson, W. P. Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS. *Corrosion Science,* **44**, 101-112, 2002.

36. Walter, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science,* **26**, 681-703, 1986.

37. Hollaender, J., Ludwig, E., Hillebrand, S. Assessing protective layers on metal packaging material by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Paper presented at: International Tin Research Institute. Proceedings of International Tinplate Conference 1992.

38. Suay, J. J., Rodríguez, M. T., Izquierdo, R., Kudama, A. H., Saura, J. J. Rapid assessment of automotive epoxy primers by electrochemical techniques. *Journal of Coatings Technology,* **75**, 103-111, 2003.

39. Bethencourt, M., Botana, J., Cano, M. J., Osuna, R., Marcos-Bárcena, M. Lifetime prediction of waterborne acrylic paints with the AC–DC–AC method. *Progress in Organic Coatings - PROG ORG COATING,* **49**, 275-281, 2004.

40. García, S. e Suay, J. A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC): Application to the optimisation of the cataphoretic and curing parameters of a primer for the automotive industry. *Progress in Organic Coatings,* **59**, 251-258, 2007.

41. Zheng, D., Gui, Q., Xu, Y., Song, G.-L. Modified AC-DC-AC method for evaluation of corrosion damage of acrylic varnish paint coating/Q215 steel system. *Progress in Organic Coatings,* **159**, 106401, 2021.

42. Allahar, K. N., Bierwagen, G. P., Gelling, V. J. Understanding ac–dc–ac accelerated test results. *Corrosion Science,* **52**, 1106-1114, 2010.

43. García, S. J. e Suay, J. Application of electrochemical techniques to study the effect on the anticorrosive properties of the addition of ytterbium and erbium triflates as catalysts on a powder epoxy network. *Progress in Organic Coatings,* **57**, 273-281, 2006.

44. Xu, Y., Song, G.-L., Zheng, D., Feng, Z. The corrosion damage of an organic coating accelerated by different AC-DC-AC tests. *Engineering Failure Analysis,* **126**, 105461, 2021.

45. Lopes, T. *Aplicação da técnica de EIS na caracterização de revestimentos anticorrosivos.* Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2018.

46. Fonseca, J. *Aplicação de técnicas eletroquímicas na caracterização e envelhecimento acelerado de revestimentos anticorrosivos industriais e a sua correlação com os métodos convencionais.* Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2019.

47. Pereira, M. *Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy technique for characterizing anticorrosive coatings.* Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2019.

48. Parece, M. *Técnicas eletroquímicas aplicadas ao envelhecimento e caracterização de revestimentos industriais como alternativa aos métodos convencionais.* Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2021.

49. Floyd, F. L., Avudaiappan, S., Gibson, J., Mehta, B., Smith, P., Provder, T., Escarsega, J. Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels. *Progress in Organic Coatings,* **66**, 8-34, 2009.

50. Beiro, M., Collazo, A., Izquierdo, M., Nóvoa, X. R., Pérez, C. Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness. *Progress in Organic Coatings,* **46**, 97-106, 2003.

51. Liu, X., Shao, Y., Liu, M., Chen, S., Wang, F., Wang, L. LEIS study of the protection of zinc phosphate/epoxy coatings under cathodic protection. *RSC Advances,* **6**, 46479-46486, 2016.

52. Wan, H., Song, D., Li, X., Zhang, D., Gao, J., Du, C. Effect of Zinc Phosphate on the Corrosion Behavior of Waterborne Acrylic Coating/Metal Interface. *Materials (Basel),* **10**, 654, 2017.

53. Weng, D., Jokiel, P., Uebleis, A., Boehni, H. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology,* **88**, 147-156, 1997.

54. Gimeno, M. J., Puig, M., Chamorro, S., Molina, J., March, R., Oró, E., Pérez, P., Gracenea, J. J., Suay, J. J. Improvement of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate pigments assessed by NSS and ACET. *Progress in Organic Coatings,* **95**, 46-53, 2016.

55. Gimeno, M. J., Chamorro, S., March, R., Oró, E., Pérez, P., Gracenea, J., Suay, J. Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET. *Progress in Organic Coatings,* **77**, 2024-2030, 2014.

Apêndice A - Espessura dos provetes preparados

Em todas as amostras utilizadas nos testes de envelhecimento, foram feitas várias medições de espessura de película seca de forma a conhecer a espessura média dos provetes utilizados. A espessura seca de todos os provetes utilizados nos vários estudos realizados nesta dissertação encontra-se apresentada nas Tabelas A.1 a A.4.

Tabela A.1 - Espessura de película seca das amostras do primário PES sem defeito utilizadas nos ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado.

Teste	d_{P1} / µm	d_{P2} / µm	d_{P3} / µm	d_{P4} / µm	d_{P5} / µm
NS	53	53	51	51	62
CC	54	54	55	51	60
Imersão	50	-	-	-	-

Tabela A.2 - Espessura de película seca das amostras do primário PES-2 utilizadas nos ensaios de nevoeiro salino.

Teste	d_{P1} / µm	d_{P2} / µm	d_{P3} / µm
NS	59	56	57

Tabela A.3 - Espessura de película seca das amostras do primário PES sem defeito utilizadas nos ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado combinados com ciclos de AC/DC/AC.

Teste	d_{P1} / µm	d_{P2} / µm	d_{P3} / µm	d_{P4} / µm
NS + AC/DC/AC	52	50	55	50
CC + AC/DC/AC	50	55	50	55
Imersão + AC/DC/AC	51	56	50	-

Tabela A.4 – Espessura seca das amostras do primário PES com defeito utilizadas nos ensaios de nevoeiro salino.

Teste	d_{P1} / µm	d_{P2} / µm	d_{P3} / µm	d_{P4} / µm
NS	57	56	55	56

Apêndice B – Avaliação dos graus de corrosão e empolamento

Para além da caracterização das amostras por EIE, os provetes sujeitos a ensaios de nevoeiro salino e câmara de condensação foram também avaliados de acordo com a norma ISO 4628, que descreve o grau de corrosão e o grau de empolamento observado no revestimento.

- **Grau de corrosão**

O grau de corrosão do revestimento foi avaliado de acordo com a norma ISO 4628-3, que divide os diferentes níveis de corrosão numa escala de 0 a 5, tendo em conta a área oxidada visível no provete. Esta classificação encontra-se na Tabela 2.

Tabela B.1 - Grau de corrosão e respetiva área corroída segundo a norma ISO 4628-3.

Grau de corrosão	Área corroída (%)
Ri0	0
Ri1	0,05
Ri2	0,5
Ri3	1
Ri4	8
Ri5	40 a 50

- **Grau de empolamento**

A avaliação do grau de empolamento foi realizada de acordo com a norma ISO 4628-2, que descreve o nível de empolamento considerando a densidade/quantidade de bolhas formadas e a sua dimensão. A densidade do empolamento é classificada de 0 a 5, sedo que 0 representa a sua ausência mesmo com uma ampliação de 10 vezes. Por sua vez, o tamanho das bolhas é classificado de 1 a 5. A título de exemplo, um grau de empolamento 4S(3) significa que a amostra apresenta uma densidade de empolamento de nível 4, com bolhas de tamanho 3.

Apêndice C – Periodicidade dos ensaios

Provetes sem defeito

Ensaios tradicionais de envelhecimento acelerado

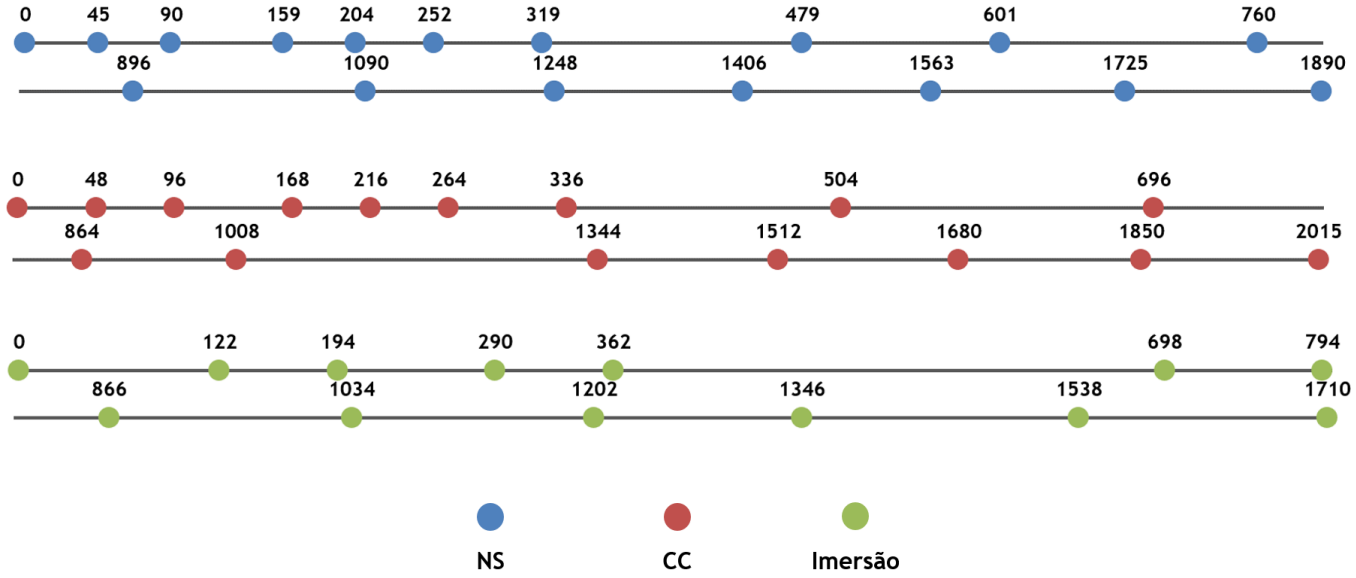


Figura C.1 - Periodicidade da caracterização pela técnica de EIE das amostras de PES intactas sujeitas a envelhecimento em câmara de NS, em câmara de CC e em imersão (em horas).

Ensaios tradicionais + AC/DC/AC

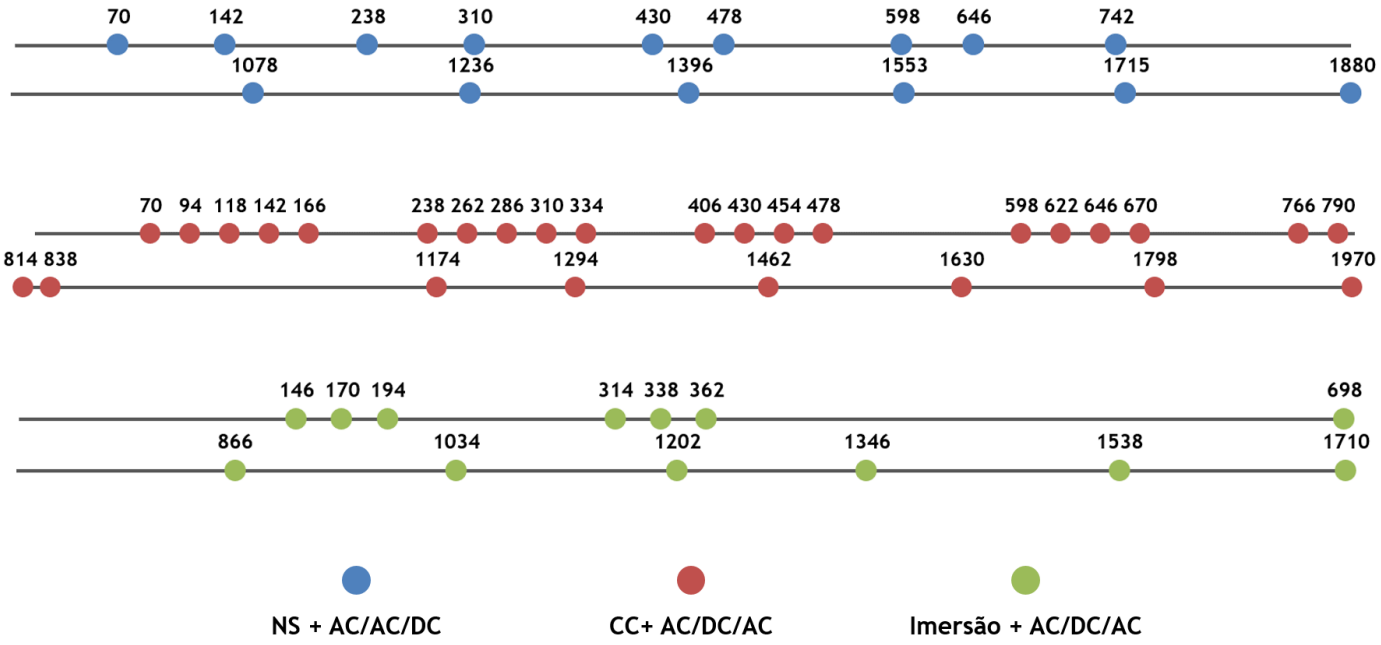


Figura C.2 - Periodicidade de aplicação de 1 ciclo AC/DC/AC às amostras de PES intactas sujeitas a ensaios de envelhecimento tradicionais combinados com envelhecimento eletroquímico (em horas).

PES-2 (Nevoeiro Salino)



Figura C.3 - Periodicidade da caracterização pela técnica de EIE das amostras de PES-2 sujeitas a envelhecimento em câmara de NS (em horas).

Provetes com defeito

Nevoeiro Salino

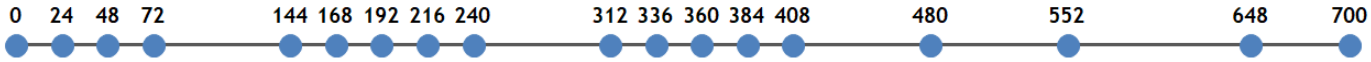


Figura C.4 - Periodicidade da caracterização pela técnica de EIE das amostras de PES com defeito sujeitas a envelhecimento em câmara de NS (em horas).

NS + AC/DC/AC



Figura C.5 - Periodicidade de aplicação de 1 ciclo AC/DC/AC à amostra de PES com defeito sujeita a envelhecimento em câmara de NS (em horas).

Apêndice D – Diagramas de Nyquist

Neste apêndice encontram-se explicados os fundamentos necessários para a interpretação dos dados de impedância, bem como os diagramas de Nyquist obtidos para todos os ensaios.

Ajuste dos dados de impedância obtidos

O primeiro passo para o tratamento dos dados de impedância obtidos consistiu em analisar a evolução dos diagramas de Nyquist, com o intuito de perceber os sucessivos estados de degradação do revestimento e selecionar os CEE que melhor descrevem o comportamento do sistema eletroquímico em estudo em cada fase de degradação. Como exemplo, na Figura E.1. encontram-se representados alguns dos diagramas de Nyquist obtidos experimentalmente para o provete P3 do primário PES sujeito a ensaios de nevoeiro salino.

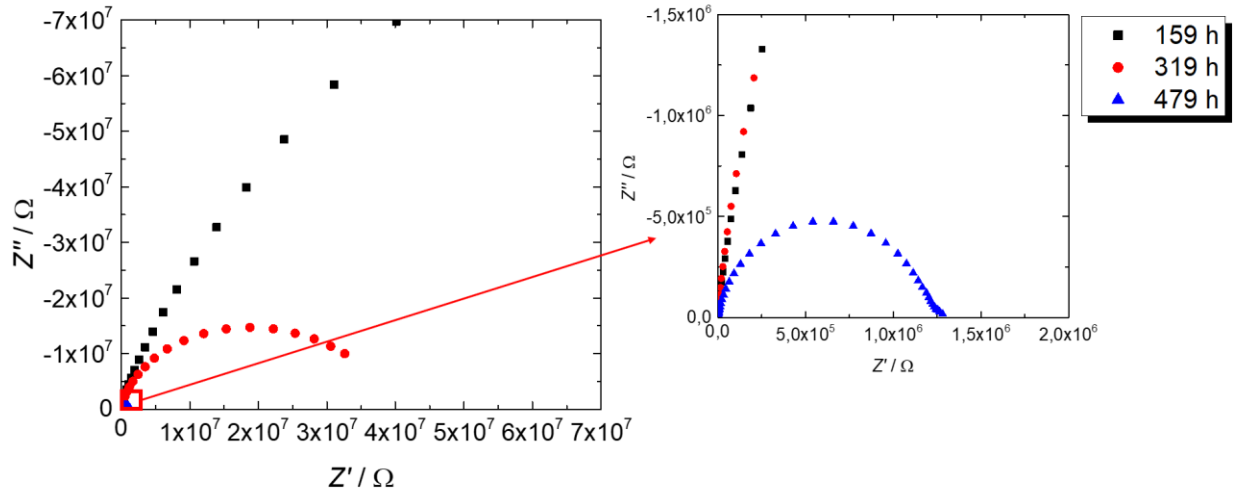


Figura D.1 – Diagrama de Nyquist obtido às 159 h, 319 h e 479 h de ensaio de NS para o provete P3.

Após 159 horas de ensaio em nevoeiro salino, a resposta do sistema sugere que ainda não se estabeleceu o contacto entre o eletrólito e o substrato metálico, uma vez que, o diagrama obtido assemelha-se a um semicírculo. Desta forma, todos os diagramas com este comportamento foram ajustados com o CEE 2, representado na Figura 8 a), que combina em paralelo a capacitância do revestimento (C_R) com a resistência dos poros (R_P). O resultado correspondente às 319 horas foi modulado pelo CEE 3, representado na Figura 9 a) dado que se verificou a contribuição de dois semicírculos, ainda que sobrepostos. Este resultado indica que já se estabeleceu o contacto eletrólito-substrato. Por fim, às 479 horas de ensaio e à medida que o estado de degradação do provete evolui, os dois semicírculos tornaram-se totalmente sobrepostos, não sendo possível distinguir as respostas das duas constantes de tempo. Nestes casos, o ajuste foi realizado recorrendo ao CEE 2, assumindo que a capacitância (C_T) e a

resistência (R_T) calculadas representam a combinação das capacitâncias e das resistências consideradas no CEE 3.

Diagramas de Nyquist - Provetes sem defeito

Câmara de Condensação

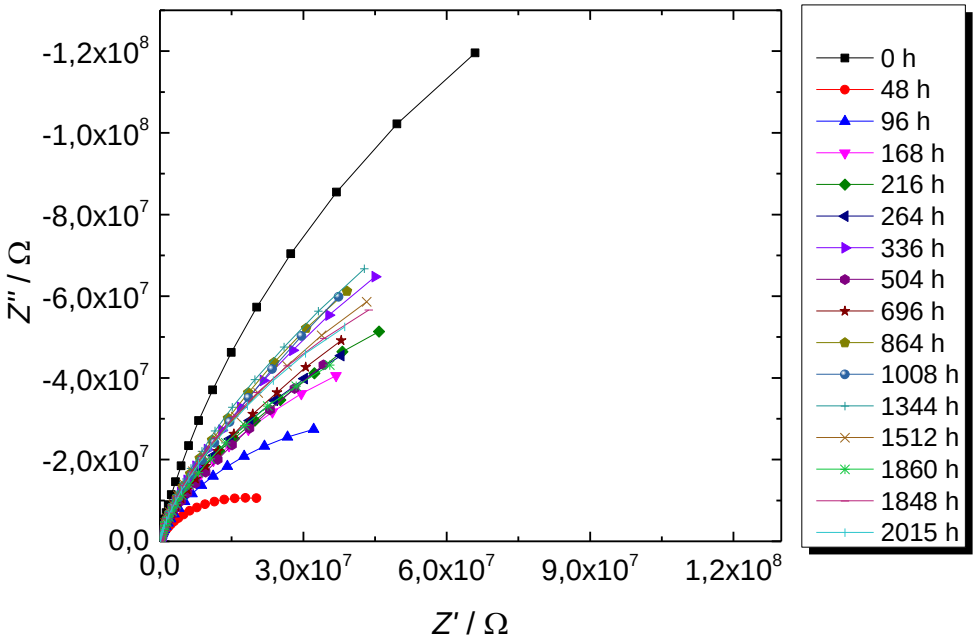


Figura D.2 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P1 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de condensação.*

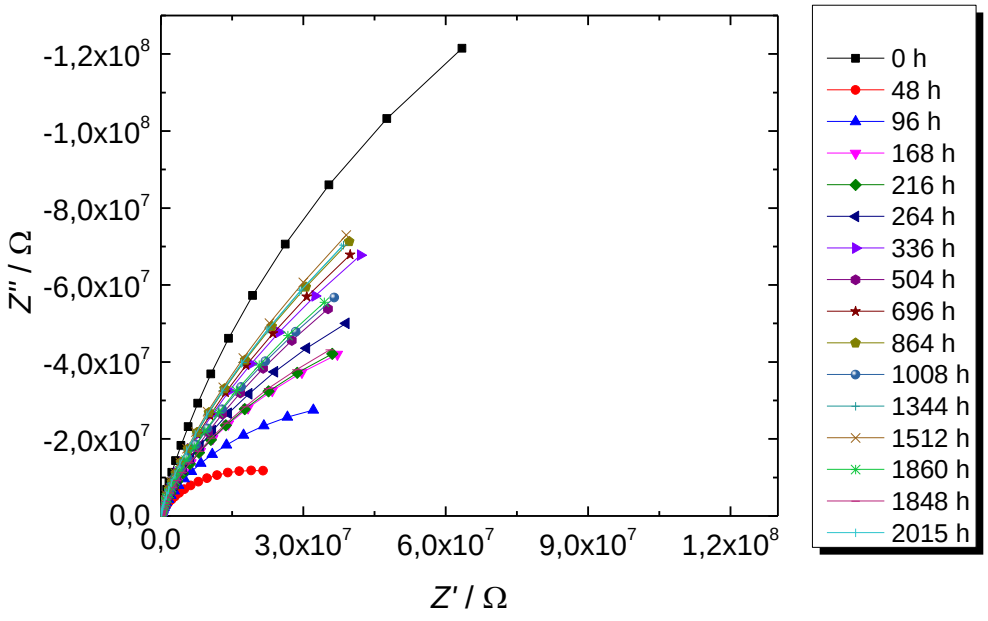


Figura D.3 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P2 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de condensação.*

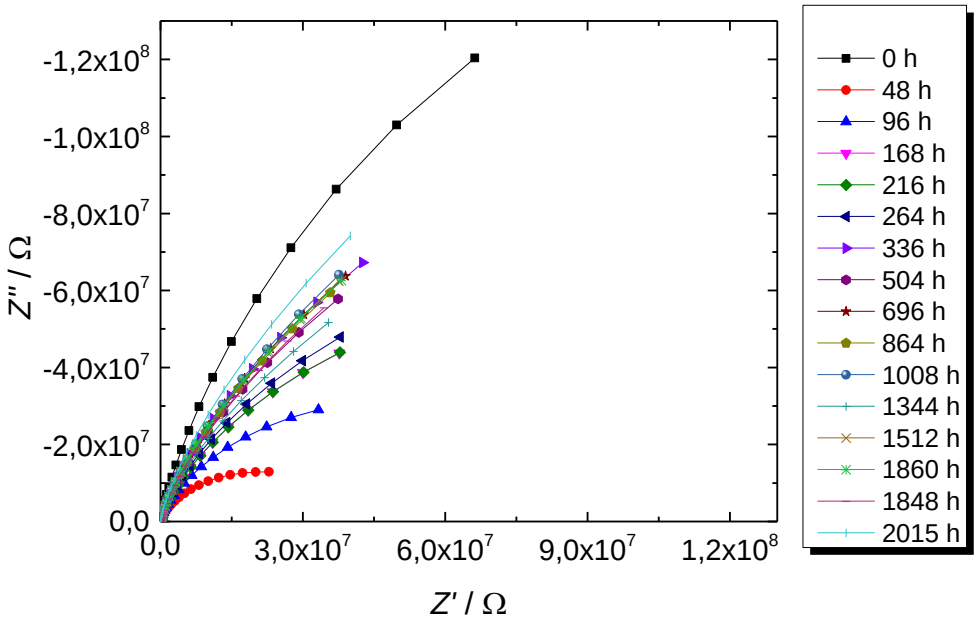


Figura D.4 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P3 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de condensação.*

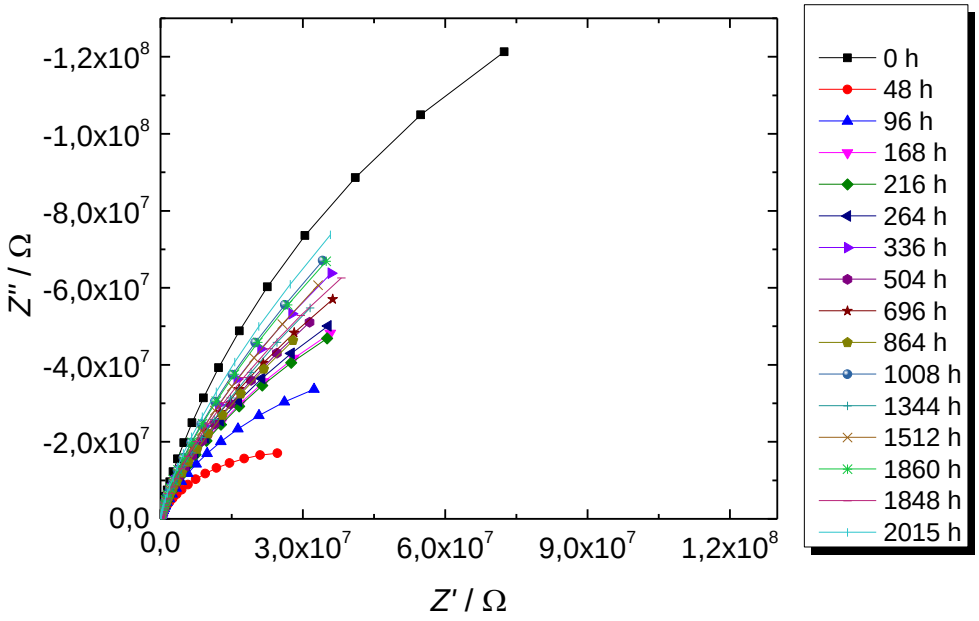


Figura D.5 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P4 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de condensação.*

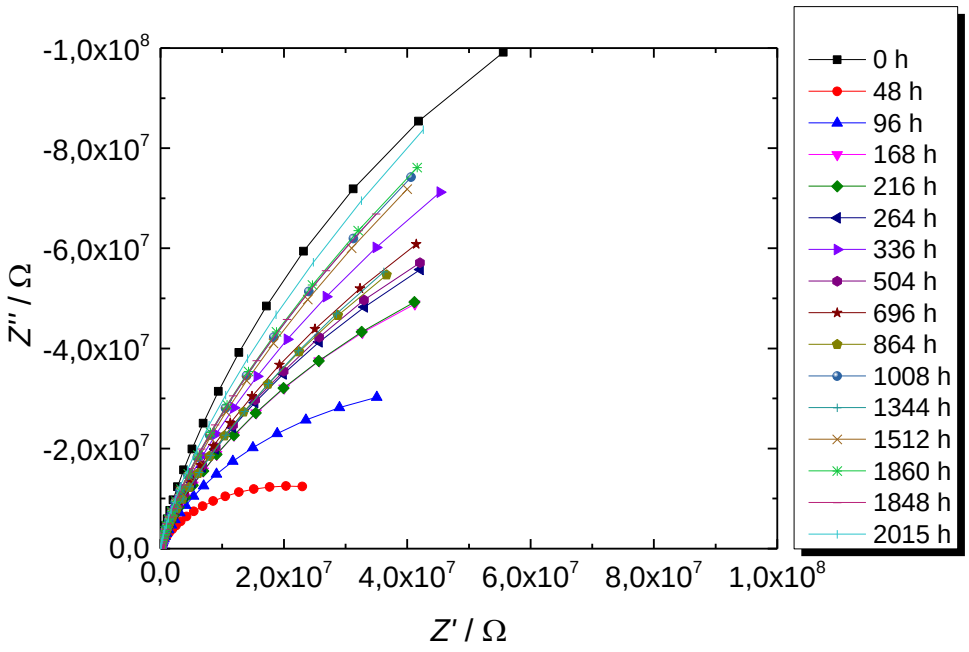


Figura D.6 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P5 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de condensação.*

Nevoeiro Salino

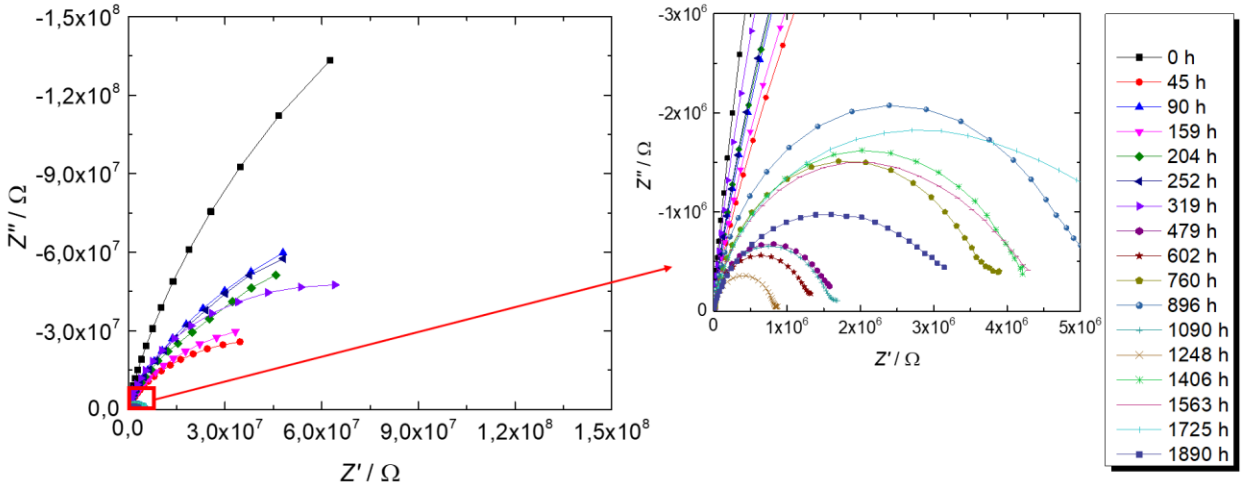


Figura D.7 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P1 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

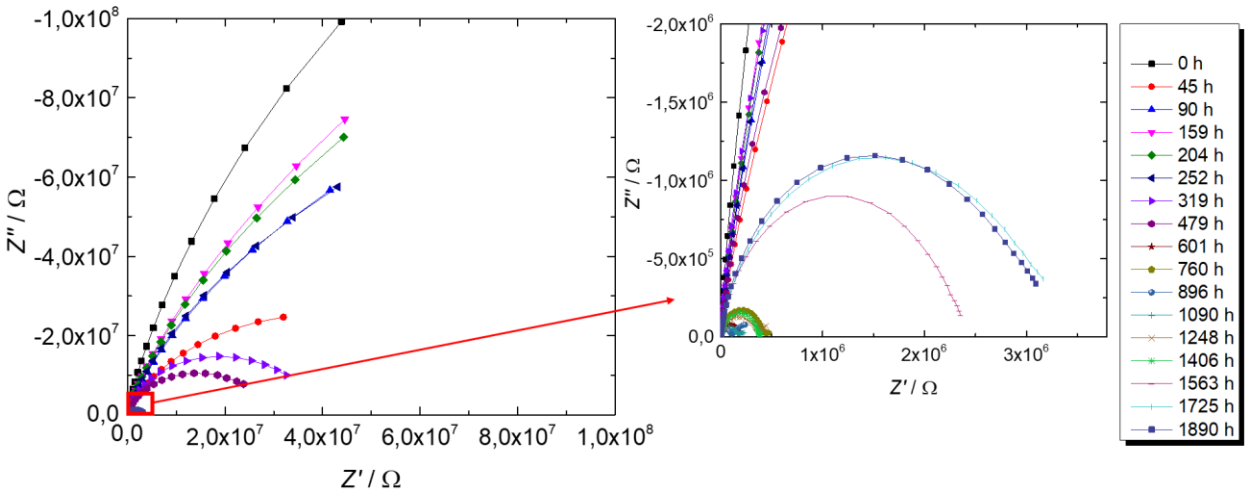


Figura D.8 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P2 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

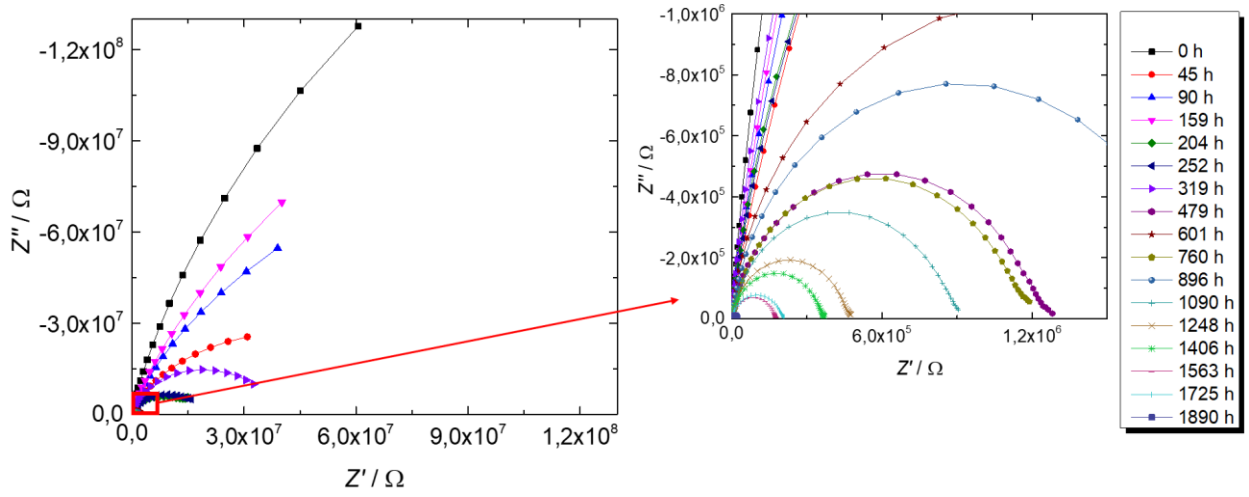


Figura D.9 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P3 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

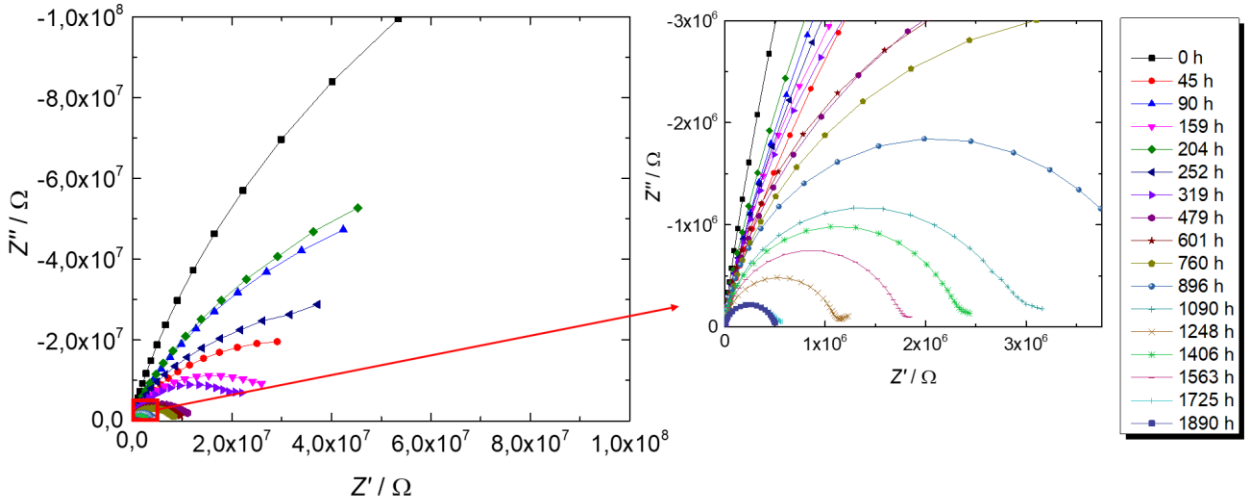


Figura D.10 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P4 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

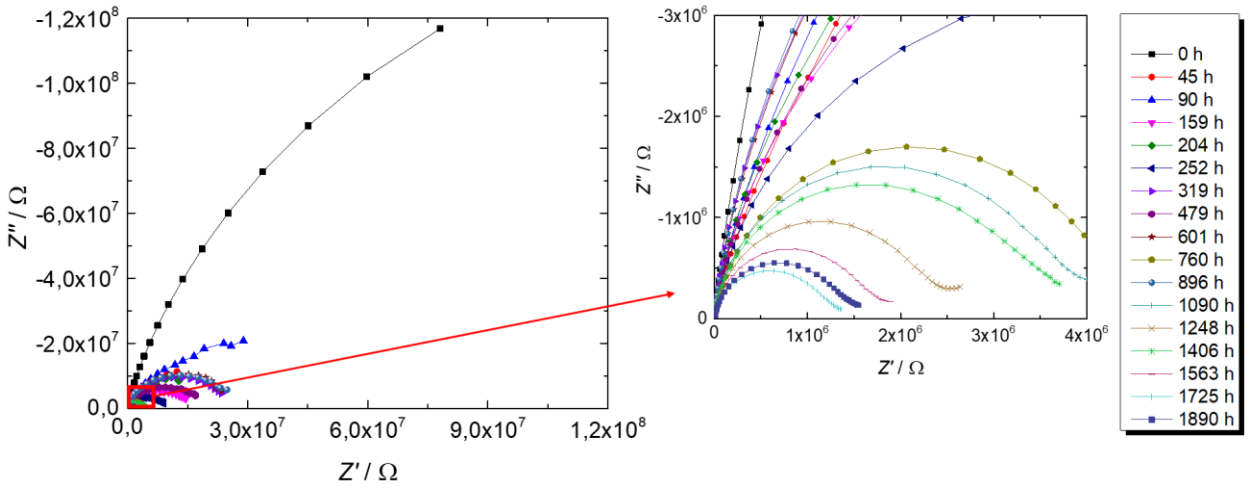


Figura D.11 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P5 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

Imersão

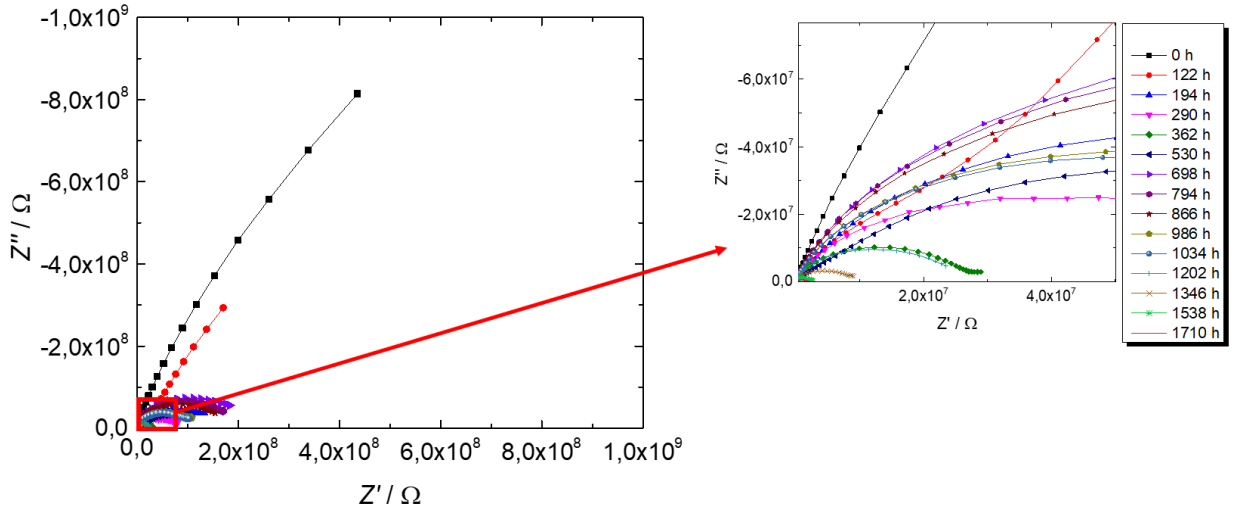


Figura D.12 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P1 do primário PES sujeito ao ensaio de imersão.*

PES-2 (Nevoeiro Salino)

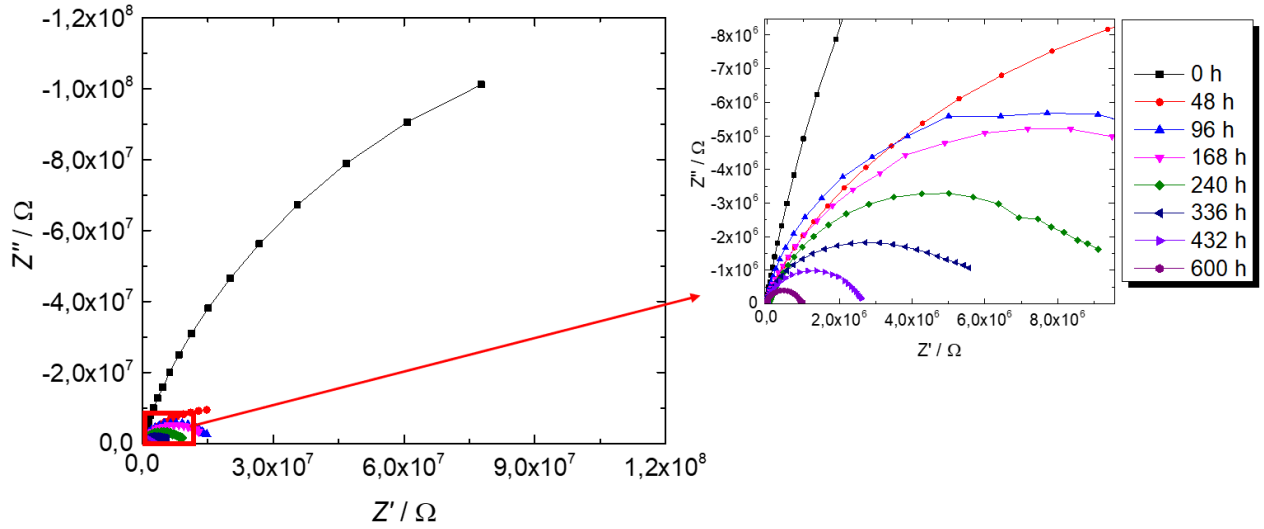


Figura D.13 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P1 do primário PES-2 sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

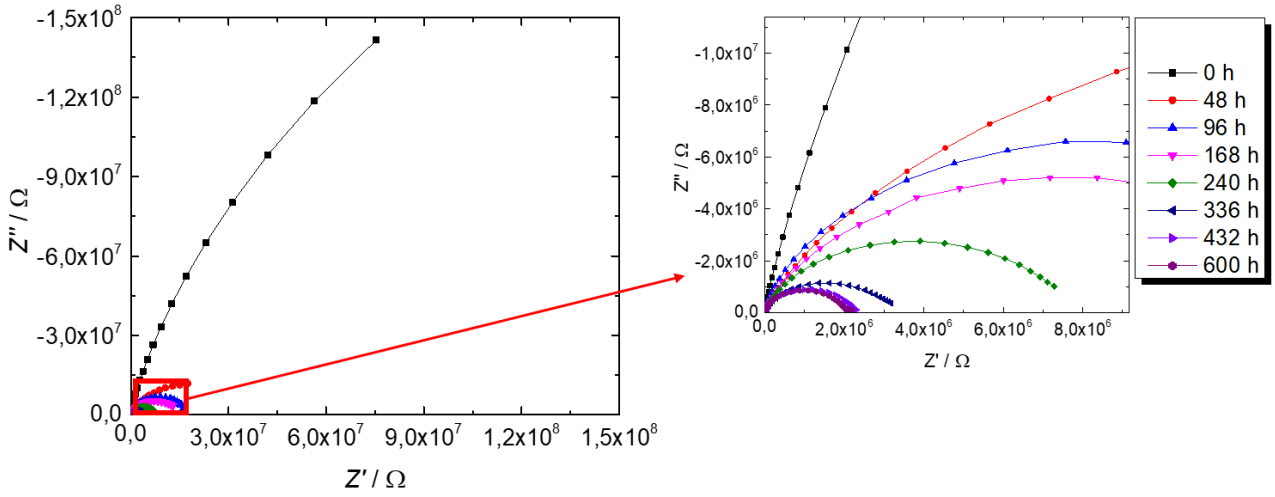


Figura D.14 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P2 do primário PES-2 sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

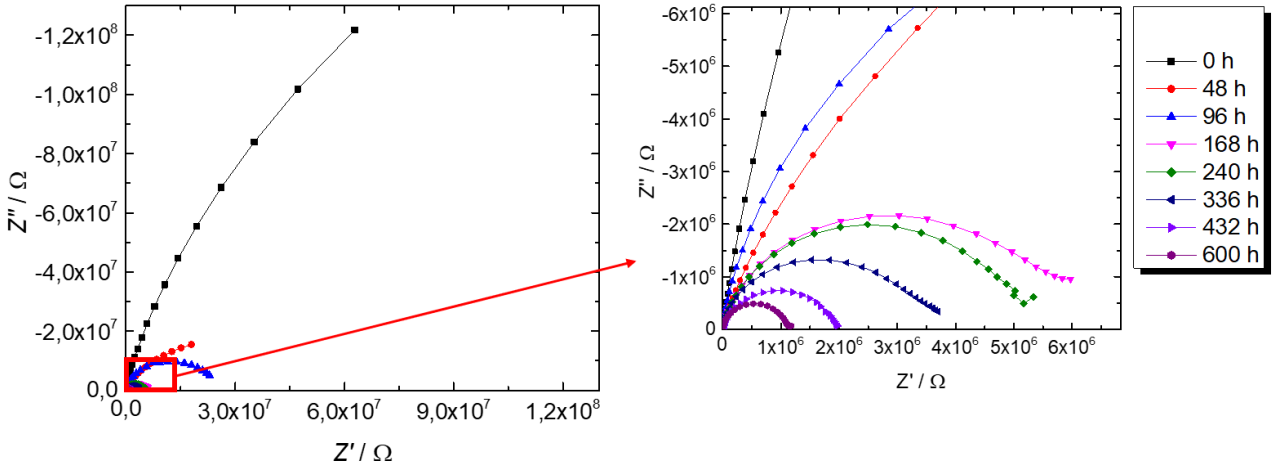


Figura D.15 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P3 do primário PES-2 sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

CC + AC/DC/AC

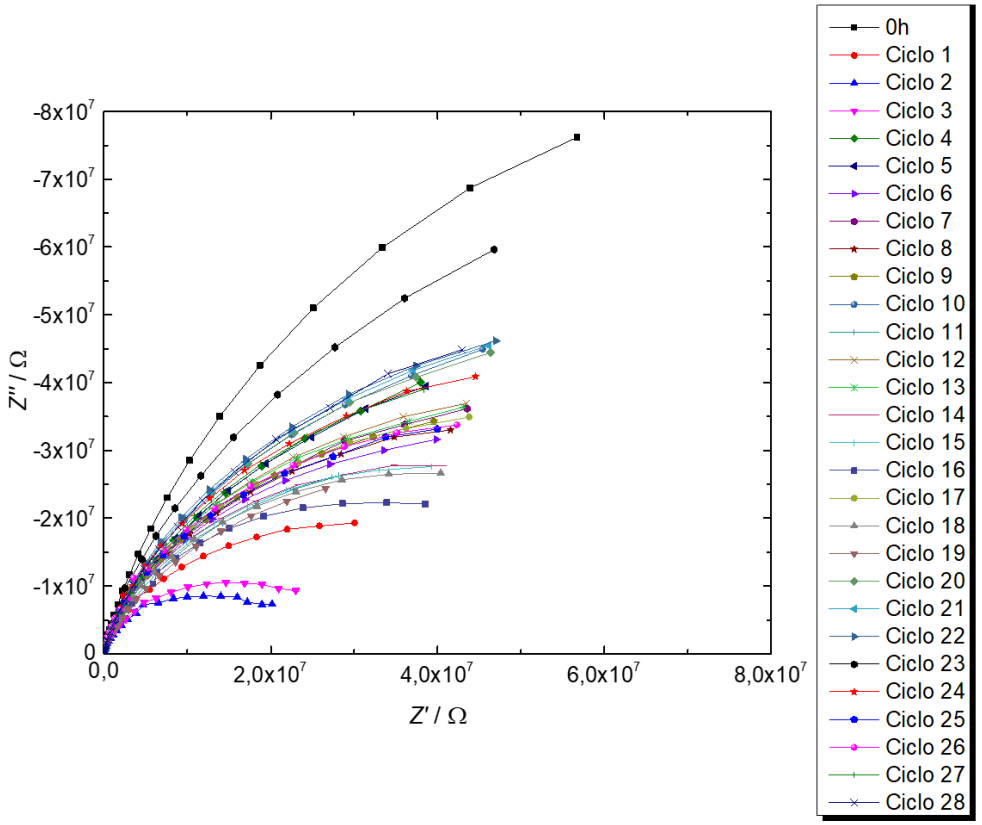


Figura D.16 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P1 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de condensação combinado com ciclos AC/DC/AC.*

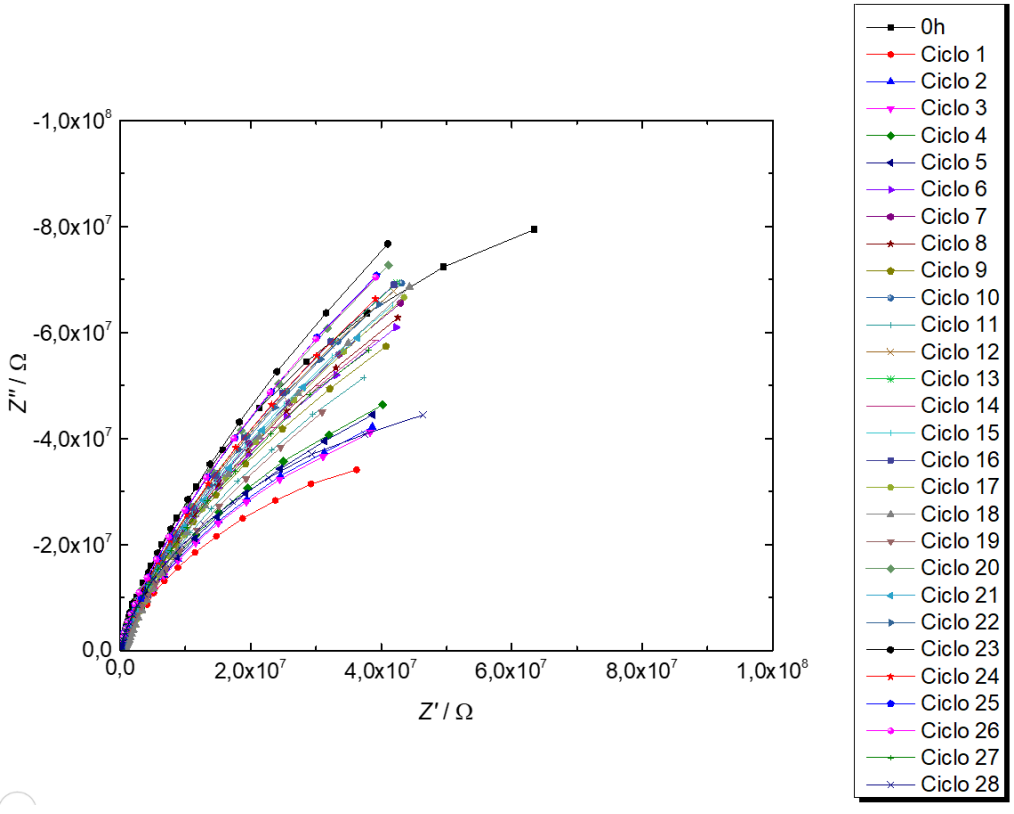


Figura D.17 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P2 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de condensação combinado com ciclos AC/DC/AC.*

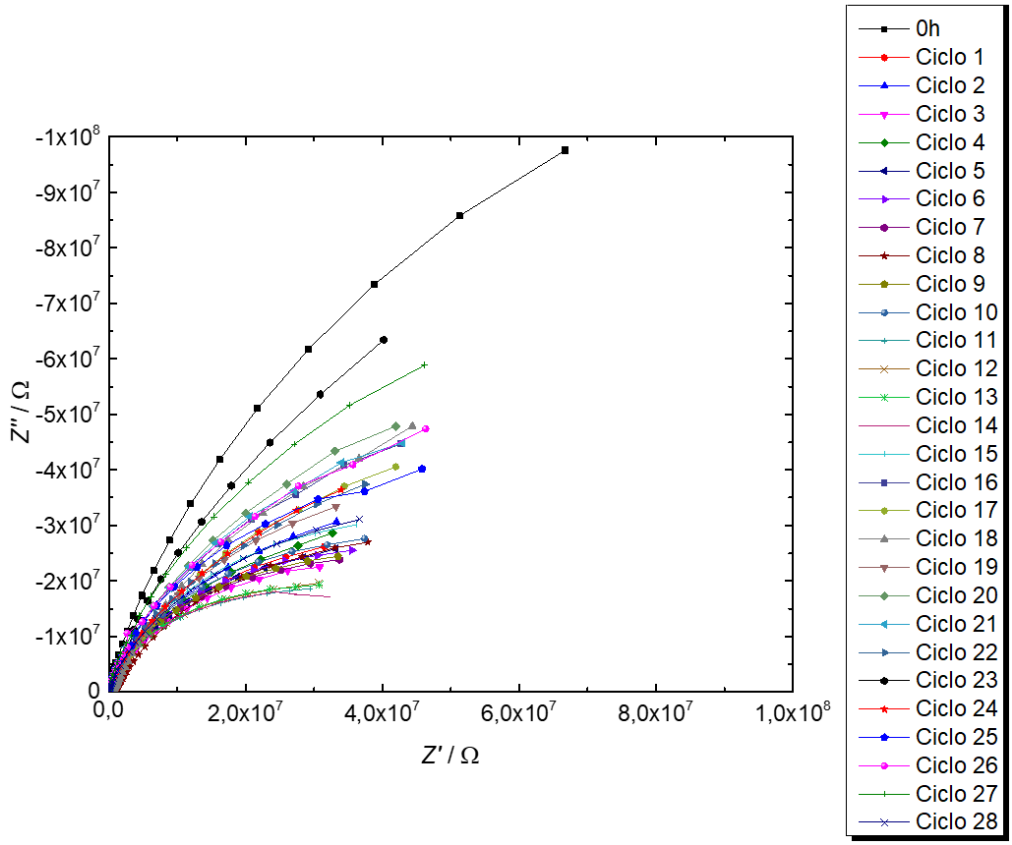


Figura D.18 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P3 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de condensação combinado com ciclos AC/DC/AC.*

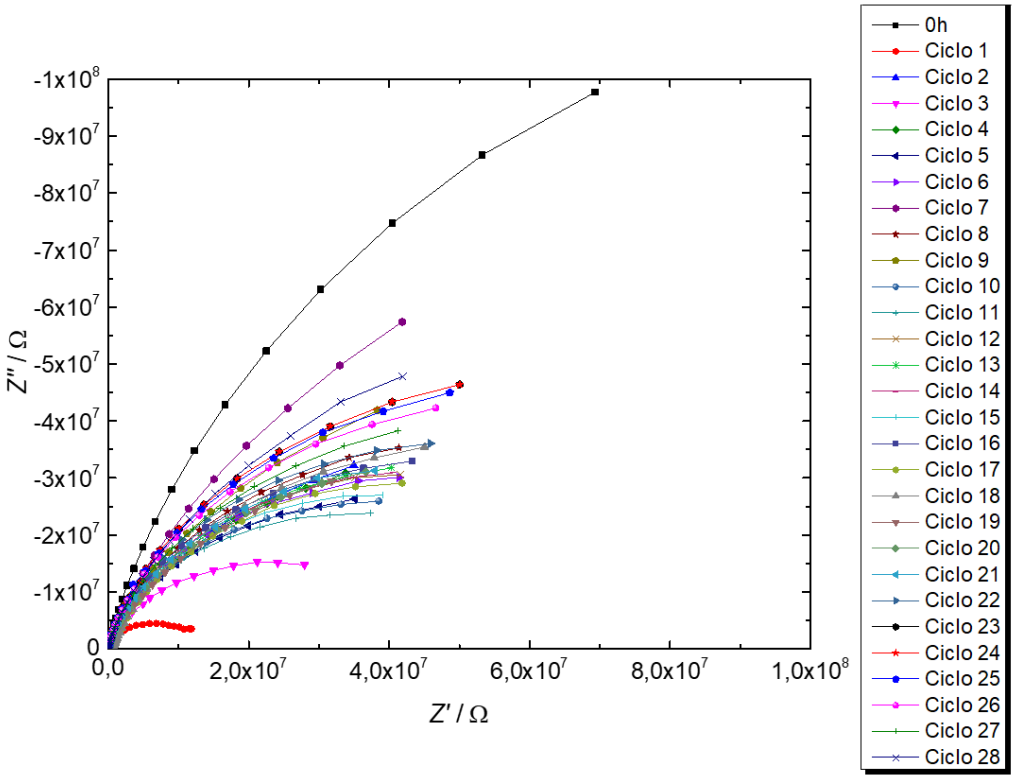


Figura D.19 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P4 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de condensação combinado com ciclos AC/DC/AC.*

NS + AC/DC/AC

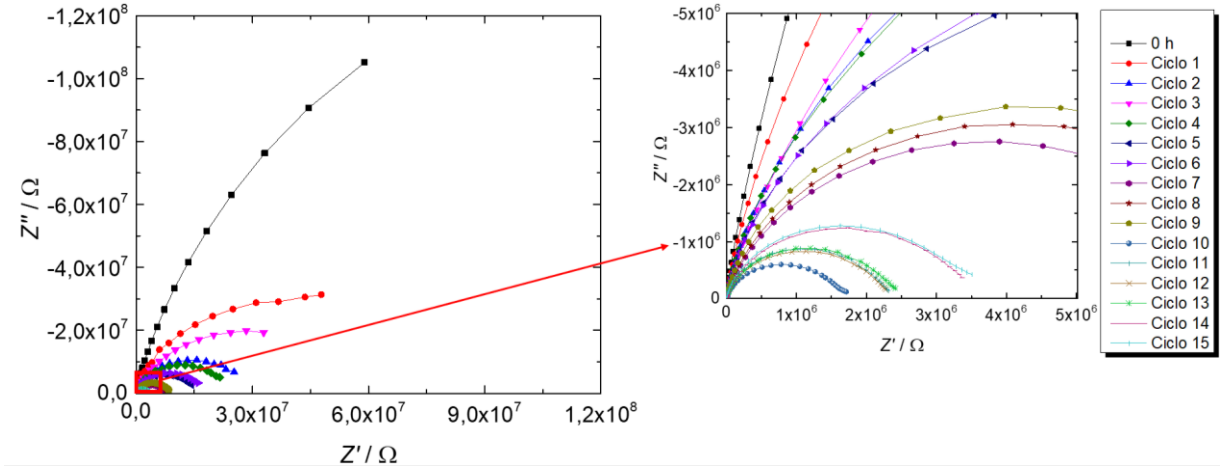


Figura D.20 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P1 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino combinado com ciclos AC/DC/AC.*

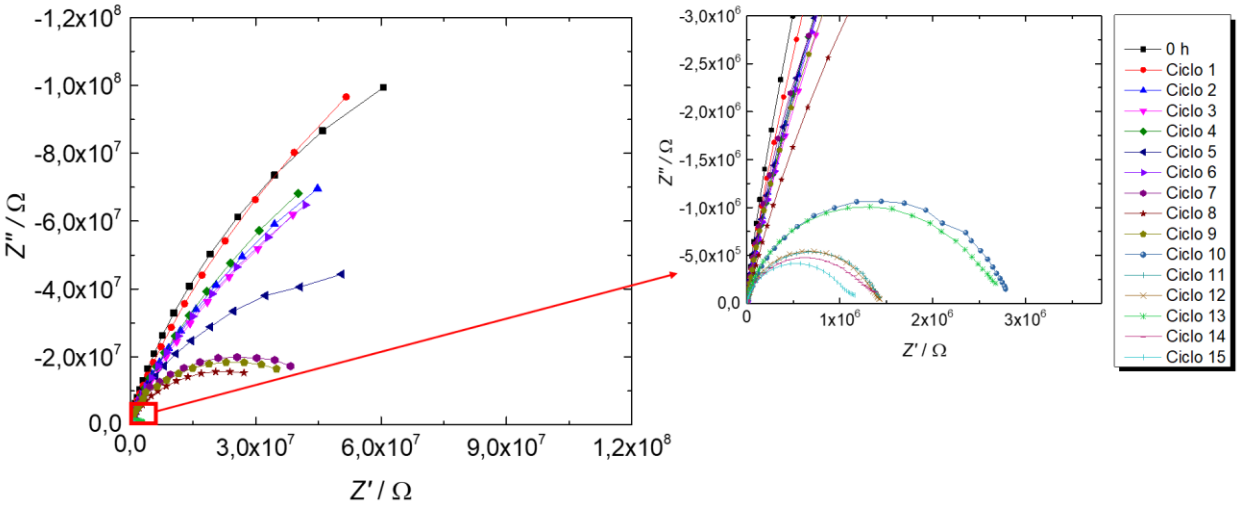


Figura D.21 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P2 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino combinado com ciclos AC/DC/AC.*

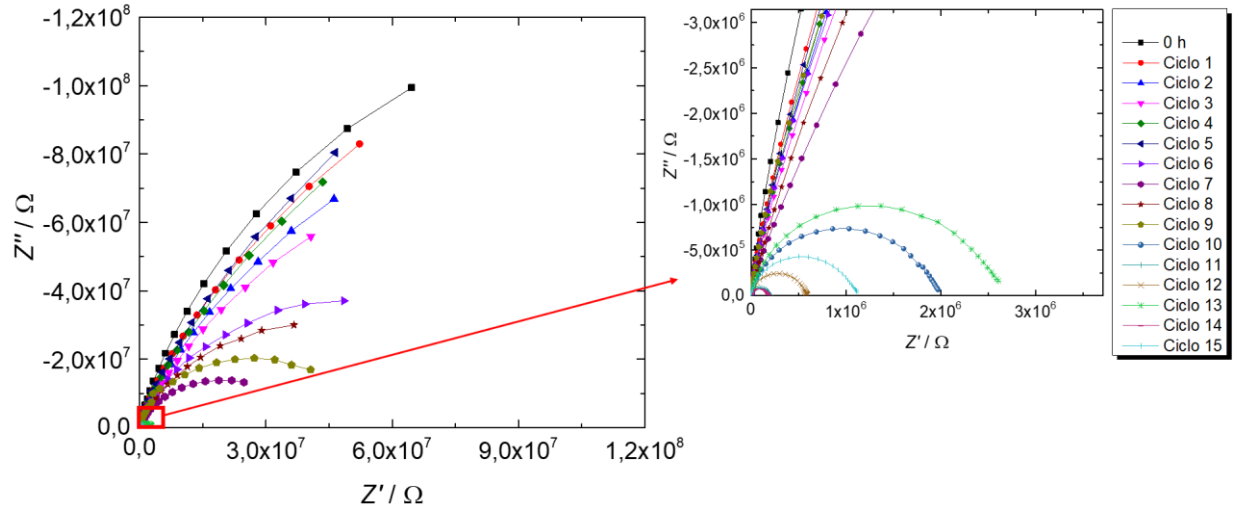


Figura D.22 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P3 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino combinado com ciclos AC/DC/AC.*

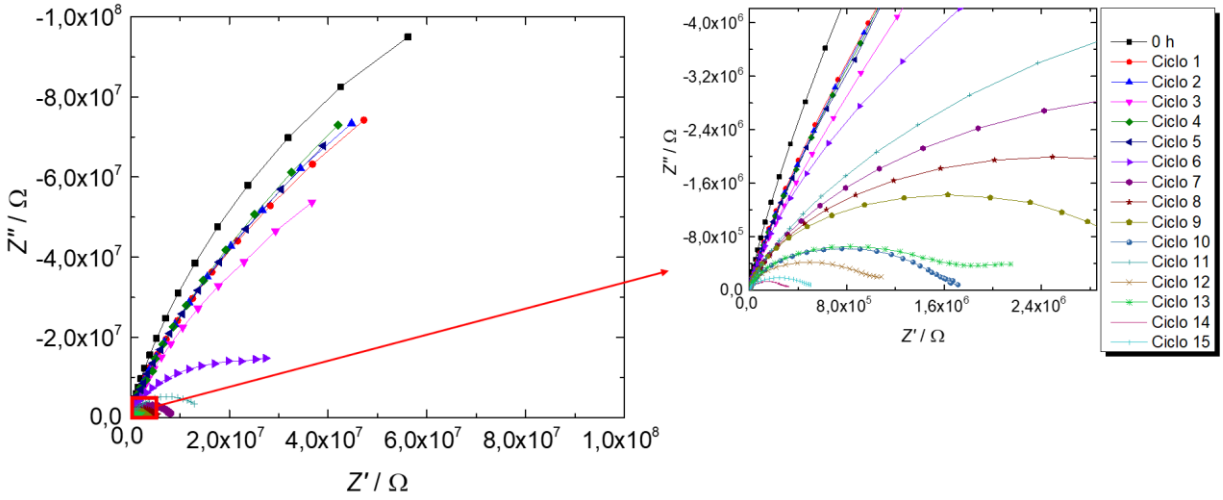


Figura D.23 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P4 do primário PES sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino combinado com ciclos AC/DC/AC.*

Imersão + AC/DC/AC

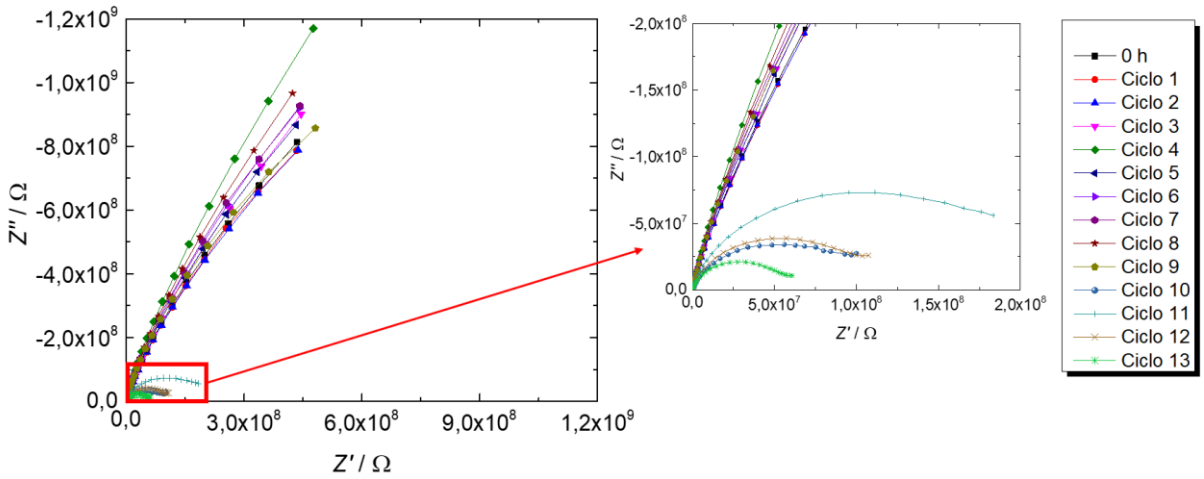


Figura D.24 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P1 do primário PES sujeito ao ensaio de imersão combinado com ciclos AC/DC/AC.*

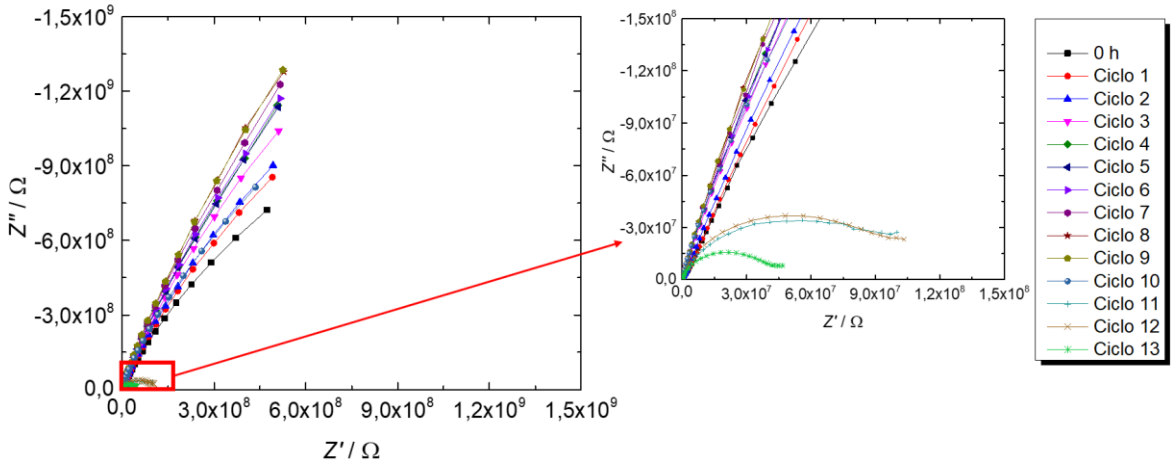


Figura D.25 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P2 do primário PES sujeito ao ensaio de imersão combinado com ciclos AC/DC/AC.*

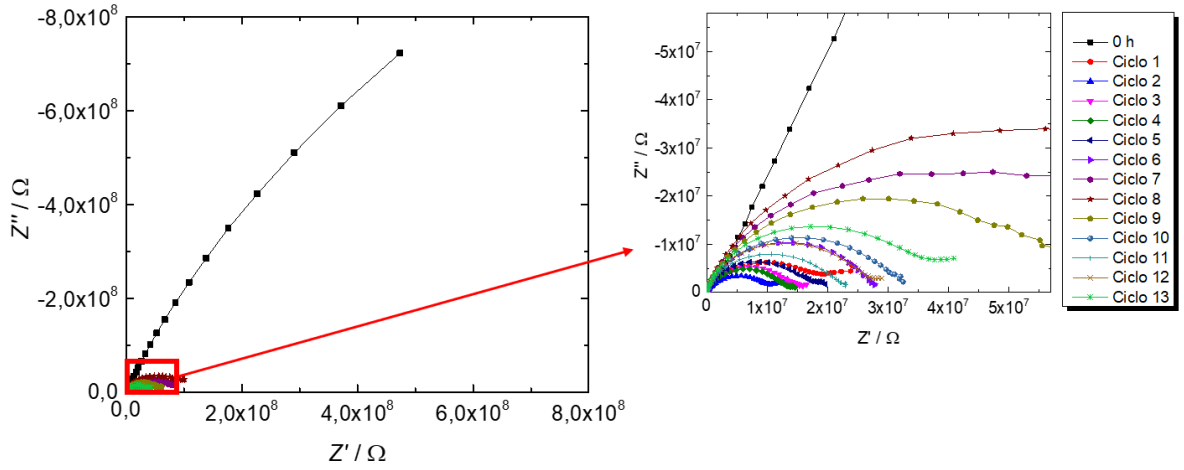


Figura D.26 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete P3 do primário PES sujeito ao ensaio de imersão combinado com ciclos AC/DC/AC.*

Diagramas de Nyquist - Provetes com defeito

Nevoeiro Salino

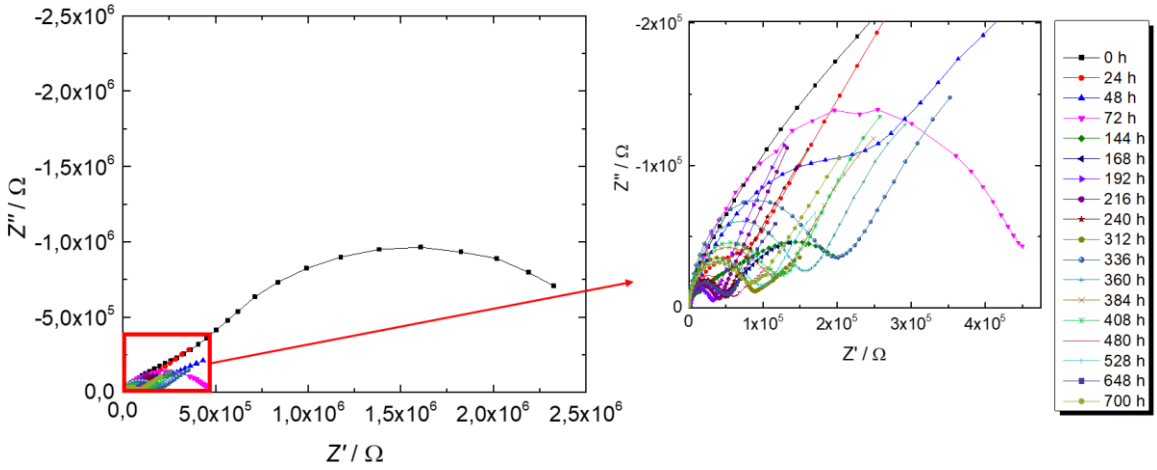


Figura D.27 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete 1 do primário PES com defeito sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

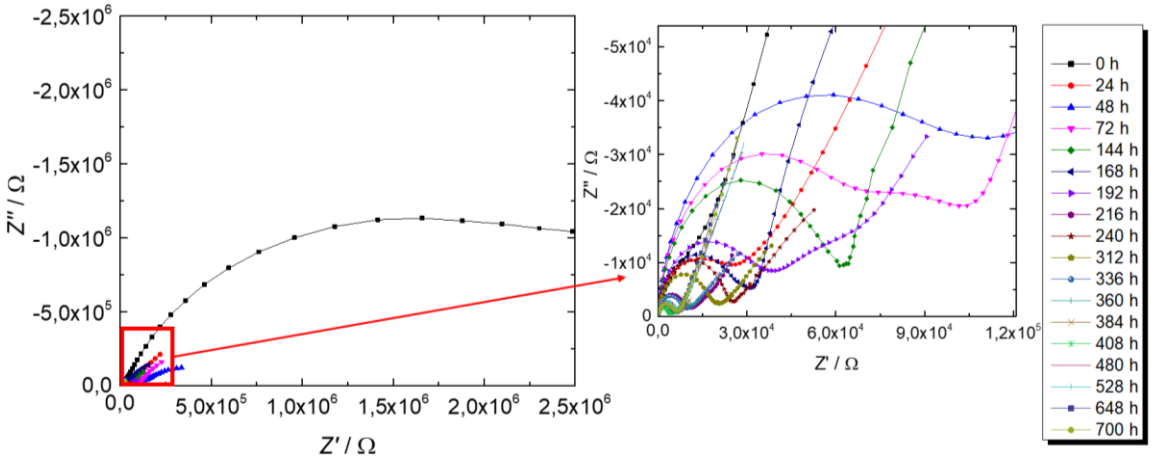


Figura D.28 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete 2 do primário PES com defeito sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

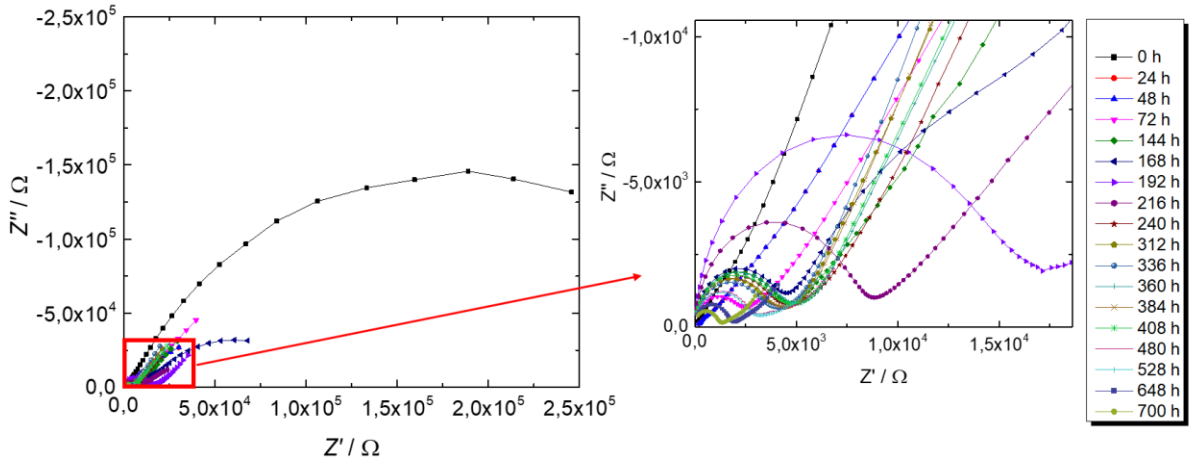


Figura D.29 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete 3 do primário PES com defeito sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino.*

NS + AC/DC/AC

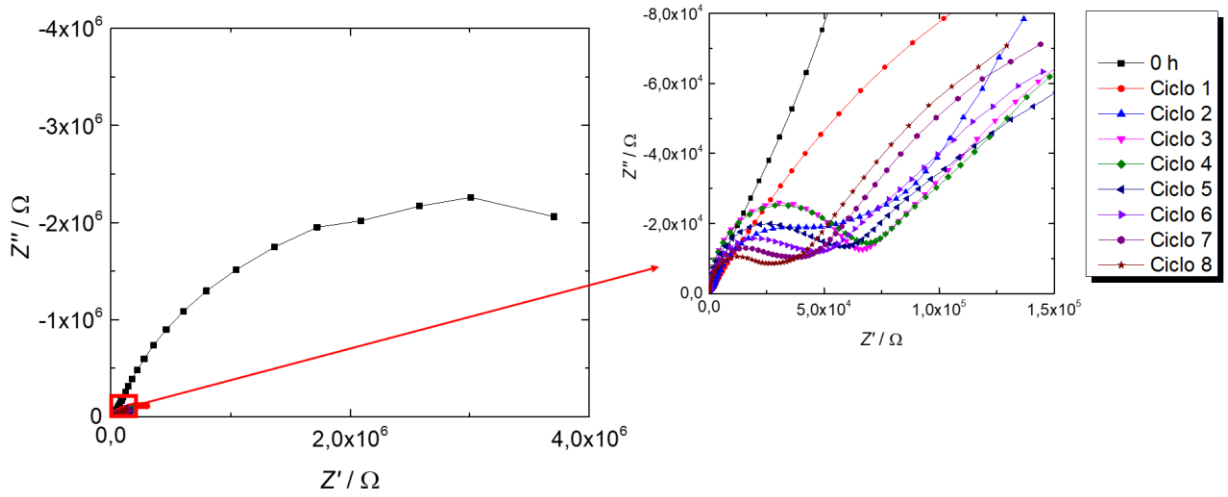


Figura D.30 - Evolução do diagrama de Nyquist *para o provete 4 do primário PES com defeito sujeito ao ensaio em câmara de nevoeiro salino combinado com ciclos AC/DC/AC.*

Apêndice E – Provetes com defeito

As amostras com defeito sujeitas a ensaios de nevoeiro salino foram fotografadas no instante inicial, com ampliação, de forma a ser possível medir a área de metal exposto com recurso ao *software* ImageJ. As fotografias encontram-se na Figura E.1.

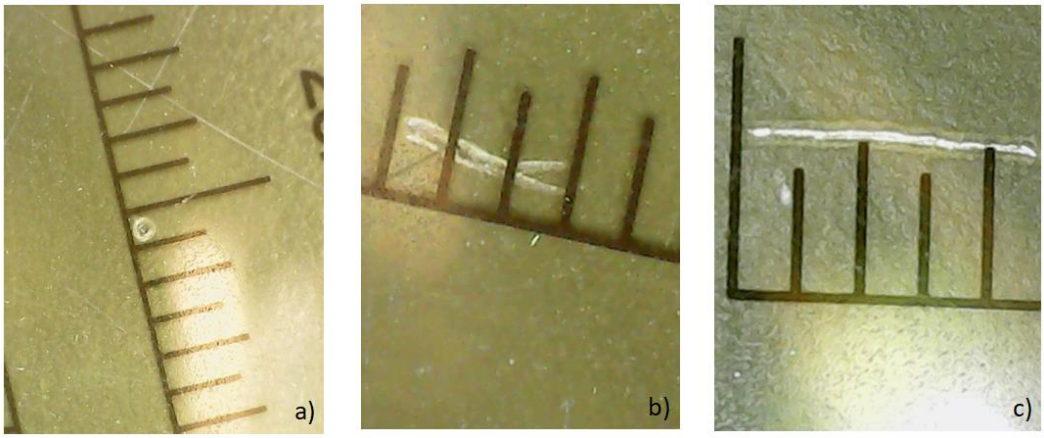


Figura E.1 – Fotografias com ampliação dos provetes com defeito sujeitos ao ensaio de nevoeiro salino: a) Defeito 1; b) Defeito 2; c) Defeito 3.