

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Uso de Polímeros Condutores na Protecção
Catódica de Estruturas de Aço***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Vera Filipa Barbosa das Neves Gonçalves



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Doutor Adélio Mendes**

Doutora Helena Aguilar

Orientador na empresa: **Engenheiro João Machado**

Fevereiro de 2008

“ Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço de que a minha vida é a maior empresa do mundo e posso evitar que ela vá à falência.

Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise.

Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e se tornar um autor da própria história.

É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da sua alma.

É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.

Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos. É saber falar de si mesmo. É ter coragem para ouvir um "não".

É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta...

Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo."

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Não podia deixar de mencionar as pessoas que muito contribuíram para a realização desta tese. Deixo o meu sentido agradecimento.

Ao Doutor Adélio Mendes e à Doutora Helena Aguilar pelo seu incentivo, paciência, orientação e dedicação, não medindo esforços para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao Engenheiro João Machado (CIN) e à Engenheira Fernanda Oliveira (CIN) pela orientação, disponibilidade e apoio na empresa CIN, S.A.

Ao Engenheiro José Nogueira (CIN) por todo o incentivo.

Ao Paulo Couto (CIN) por tudo o que me ensinou na empresa CIN, S.A.

Ficam também agradecimentos a todas as pessoas que carinhosamente me acolheram e ajudaram nesta empresa.

A todos os meus colegas de trabalho do Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia (LEPAE) pelo bom ambiente de trabalho que me proporcionaram.

Aos meus pais e ao meu irmão pelo incentivo e apoio psicológico dedicado em todos os momentos.

Ao André pela força que encontrei em ti.

Aos meus amigos pela amizade, companheirismo, paciência e discussões.

Ao departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em particular ao LEPAE, agradeço os meios e facilidades concedidas para a execução deste projecto.

À Associação Rede de Competência em Polímeros e à CIN, S.A pelo apoio financeiro.

Resumo

A protecção catódica por pintura de estruturas metálicas é feita actualmente com recurso a primários com zinco metálico. O zinco introduzido na película de tinta funciona como ânodo sacrificado. No entanto, esta função só ocorre se a tinta for electricamente condutora. Uma vez que as películas de tinta à base de polímeros orgânicos não são condutoras da electricidade, é necessário introduzir na formulação uma elevada concentração de zinco de forma a torná-la condutora. Nos últimos anos verificou-se um aumento significativo do preço dos metais e do zinco, pondo em risco a viabilidade económica da utilização deste metal em sistemas de protecção catódica por pintura.

O objectivo da presente tese é o desenvolvimento de um primário com menor conteúdo em zinco, e assim com menor custo e menor impacto ambiental, recorrendo a resinas condutoras eléctricas.

Foram seleccionados três primários com diferentes níveis de zinco na película seca: primário epóxido de alto conteúdo em zinco (92,2 % p/p - nível I), primário epóxido rico em zinco (80,5 % p/p - nível II) e o primário epóxido com menor conteúdo em zinco (67,6 % p/p - nível III) conforme especificado na norma SSPC (*Steel Structures Pain Council*) *Paint Specification* No. 20. Para cada primário produziu-se uma formulação padrão. A caracterização dos primários em termos de propriedades anticorrosivas foi realizada recorrendo a duas técnicas distintas: (i) ensaios de envelhecimento acelerado (nevoeiro salino), técnica actualmente utilizada pela empresa CIN, e (ii) uma técnica recente baseada em espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), o método AC-DC-AC. Deste modo, o presente trabalho tem também como objectivo aprofundar a técnica AC-DC-AC. Esta técnica permitiu avaliar correctamente e de uma forma expedita (menos de 24 h) as propriedades anticorrosivas dos revestimentos em comparação com a técnica de nevoeiro salino. Os resultados obtidos indicam que o nível I, primário com maior conteúdo em zinco, apresenta o melhor desempenho em termos de resistência à corrosão.

Relativamente ao primário de nível I, foi elaborada uma formulação na qual se substituiu parte do zinco por um polímero condutor, concretamente uma resina baseada na polianilina (*Emeraldine salt Long chain, grafted to Lignin*). Esta formulação foi produzida com menos 20 % (p/p) de zinco relativamente à formulação original, e com a introdução de 3% (p/p) de polianilina. Os resultados obtidos com a técnica EIS- AC-DC-AC indicam que a formulação do primário com a incorporação da polianilina apresenta um desempenho ligeiramente superior ao de referência em termos de propriedades anticorrosivas.

Palavras-chave (Tema): Corrosão, EIS, Polianilina, Protecção Catódica, AC-DC-AC

Abstract

The cathodic protection of steel is currently performed by means of zinc based paint coatings. Zinc therefore acts as the sacrificed anode. However, this is only possible if the paint is electrically conductive. Because the paint itself is not electrically conductive, this has to be assured by the zinc particles. It is then necessary to introduce in the paint formulation a high concentration of zinc in order to make it conductive. In recent years, there has been a significant increase in the price of metals and zinc in particular, therefore compromising the economic viability of using this metal in cathodic protection systems.

The objective of this thesis is the development of a paint coating with less content in zinc. Substitution of zinc by electrical conductive resins, will rend the process more cost effective and with less environmental impact.

In the present work three different coatings were selected: epoxy coating with a high zinc content (92.2 % w/w - level I), epoxy coating rich in zinc (80.5 % w/w - Level II) and a low content zinc epoxy coating (67.6 % w/w - level III), as specified in the Steel Structures Pain Council. For each coating a standard formulation was prepared. The characterization of the coatings, concerning the anticorrosive properties was performed using two distinct techniques: (i) salt fog spray test, the technique currently used by the CIN Company, and (ii) a new technique based on electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the AC-DC-AC method. Thus, the present work also aims to acquire expertise in the AC-DC-AC technique and implement it in normal characterization tests of paint coating formulations. This technique has shown its ability to evaluate properly and much faster (in less 24 hours) than salt fog spray tests the anticorrosive properties of coatings. Similar results were obtained for the two methods.

The epoxy coating with a high zinc content (level I) was used in the preparation of a new formulation in which part of the zinc was replaced by a resin based polyaniline (Emeraldine salt Long chain, grafted to Lignin). This formulation was produced with less 20% (w /w) of zinc, compared to the standard formulation, and with 3% (w/w) of polyaniline. Based on the AC-DC-AC method results, it was observed that coatings with polyaniline are slightly better in terms of corrosion protection of steel structures than the standard zinc based formulations.

Keywords:

Corrosion, EIS, Polyaniline, Cathodic Protection, AC-DC-AC

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.1.1	Corrosão	1
1.1.2	Mecanismos de Protecção	1
1.1.3	Protecção Catódica	2
1.1.4	Polímeros Condutores	4
1.2	Contributos do Trabalho.....	7
1.3	Organização da Tese	7
2	Estado da Arte	8
3	Descrição Técnica.....	11
3.1	Nevoeiro Salino.....	11
3.2	Ensaio Electroquímico	12
3.2.1	Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS).....	12
3.2.2	Método AC-DC-AC	16
3.3	Incorporação da Polianilina na formulação de um primário (Emeraldine Salt Long Chain grafted to Lignin)	19
4	Resultados e Discussão.....	20
4.1	Nevoeiro Salino.....	20
4.2	Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS)	22
4.3	Método AC-DC-AC	24
4.4	Incorporação da Polianilina	29
5	Conclusões	38
6	Avaliação do trabalho realizado.....	39
6.1	Objectivos Realizados.....	39
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	39
6.3	Apreciação final	39
7	Referências	40

Anexo 1	Manual de Utilização do Software	43
Anexo 2	EIS / AC-DC-AC	45
2.1	Diagramas de Nyquist para a gama de frequências 10^{-3} a 10^5 Hz.	45
2.2	Diagramas de Bode / Nyquist	48
2.3	Gráficos resultantes do ajuste ao modelo.....	50

Notação e Glossário

A	área exposta ao electrólito	cm^2
C_c	capacitância do revestimento	F
C_{dl}	capacitância de dupla camada	F
E	potencial	V
I	corrente	A
R_s	resistência à solução do electrólito	Ω
R_p	resistência à polarização	Ω
R_{po}	resistência à formação de poros e degradação do revestimento	Ω
t	espessura do revestimento	cm
Z	impedância	Ω
<i>Letras gregas</i>		
ε	constante dieléctrica do revestimento	
ε_0	constante dieléctrica no vazio	F cm^{-1}
ϕ	ângulo de desfasamento	$^\circ$
σ	condutividade eléctrica	S cm^{-1}
ω	frequência	Hz

Lista de Siglas

EIS Espectroscopia de Impedância Electroquímica

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

1.1.1 Corrosão

A corrosão não é mais do que uma progressiva destruição dum material (metálico) devido a uma acção química ou electroquímica provocada pelo meio que rodeia esse material [1-2]. A corrosão é, em geral, um processo espontâneo, e não fora o emprego de mecanismos protectores, ter-se-ia a destruição completa dos materiais metálicos.

A importância económica da corrosão é, como se compreende facilmente, muito grande. Na indústria química, onde as substâncias a considerar são por vezes extremamente corrosivas, perdem-se anualmente milhares de toneladas de materiais devido à corrosão [2].

A corrosão de metais pode classificar-se em dois tipos básicos de acordo com o mecanismo de degradação: corrosão electroquímica e corrosão química. Sendo a corrosão electroquímica a mais importante, será esse tipo de corrosão a única que se abordará nesta tese [2].

1.1.2 Mecanismos de Protecção

Qualquer estrutura em ferro ou aço exposta directamente a ambientes naturais ou artificiais corrói-se mais ou menos rapidamente, de acordo com a constituição da própria estrutura e do meio em que esta se encontra. Para manter as estruturas metálicas em boas condições deve actuar-se de forma a evitar a ocorrência de corrosão [3]. Esta prevenção deve iniciar-se logo no momento em que se projecta a estrutura.

A protecção por pintura é uma das técnicas mais utilizadas, apresentando uma série de vantagens importantes, tais como facilidade de aplicação e de manutenção, e uma boa relação custo - benefício, entre outras. Esta técnica actua de três modos distintos na prevenção da corrosão:

1. Actuando sobre o meio de modo a torná-lo não agressivo em relação ao metal a ele exposto: mecanismo de inibição;
2. Actuando de modo a “isolar” o metal do meio: efeito barreira;
3. Actuando sobre o metal, se ele está num meio electrolítico, de modo a conferir-lhe determinadas propriedades eléctricas: mecanismo de protecção catódica [2].

A presente tese debruçar-se-á sobre a Protecção Catódica de estruturas de aço.

1.1.3 Protecção Catódica

Uma reacção electroquímica é uma reacção química acompanhada por um fluxo de corrente eléctrica. Todo este processo ocorre no que se designa por célula electroquímica. Todas as células electroquímicas são constituídas por um ânodo, um cátodo, um electrólito, e uma ligação metálica para trocas de electrões entre o ânodo e o cátodo.

Uma oxidação electroquímica é uma reacção onde um átomo ou molécula perde electrões. A equação química que traduz uma reacção de oxidação pode ser escrita da seguinte forma:



em que M é um metal, M^{n+} é o ião metálico correspondente e n o número de electrões [3-6].

Nesta reacção, o átomo de metal, que quando integrado na rede metálica está sujeito a fortes ligações com os restantes átomos, é transformado num ião metálico, ocorrendo assim a dissolução do metal. Os electrões libertados na reacção podem então ser transferidos para uma zona com um potencial eléctrico menor (cátodo).

No cátodo de uma célula electroquímica activa, ocorre uma reacção de redução electroquímica, através da qual uma espécie química recebe electrões. A equação química que transcreve a reacção de redução é dada por:



em que R é um metal, R^{n+} é o ião metálico correspondente e n o número de electrões [3-6].

Os átomos reduzidos podem ser libertados sob a forma de hidrogénio ou podem ser depositados no cátodo (iões metálicos).

O electrólito numa célula electroquímica é o meio que permite a migração e a difusão das espécies electroactivas, normalmente iónicas, que sofrem redução ou oxidação na interface eléctrodo/electrólito.

Finalmente, para que os electrões produzidos no ânodo possam fluir deste para regiões do cátodo é necessário uma ligação eléctrica [7].

Resumindo, uma célula electroquímica consiste num ânodo onde através de reacções de oxidação se produzem electrões, de um cátodo que consome electrões por reacções de redução, um electrólito onde se dá o fluxo de iões e uma ligação eléctrica (ânodo/cátodo) para o fluxo de electrões (corrente eléctrica) [1].

Na protecção catódica faz-se o uso de corrente contínua para intervir na actividade da célula electroquímica, de forma a evitar a corrosão dos materiais metálicos e das respectivas ligas. Como se pode observar na Figura 1, a corrosão pode ser evitada através do acoplamento de um metal a outro com um potencial mais electronegativo. Quando ambos os metais são imersos num electrólito e ligados electricamente, a superfície do metal a ser protegido torna-se cátodo.

No caso em estudo no presente trabalho não se trata de proteger a área catódica do aço, mas de tornar o aço catódico por contacto com um metal menos nobre. Este metal é o zinco e actua como ânodo de sacrifício. Isto significa que enquanto houver zinco em quantidade suficiente na superfície, o aço não sofrerá corrosão. O zinco é anódico, e o ferro passa a ser catódico, daí o nome de protecção catódica. O zinco é sacrificado para que o aço permaneça intacto [1-5].

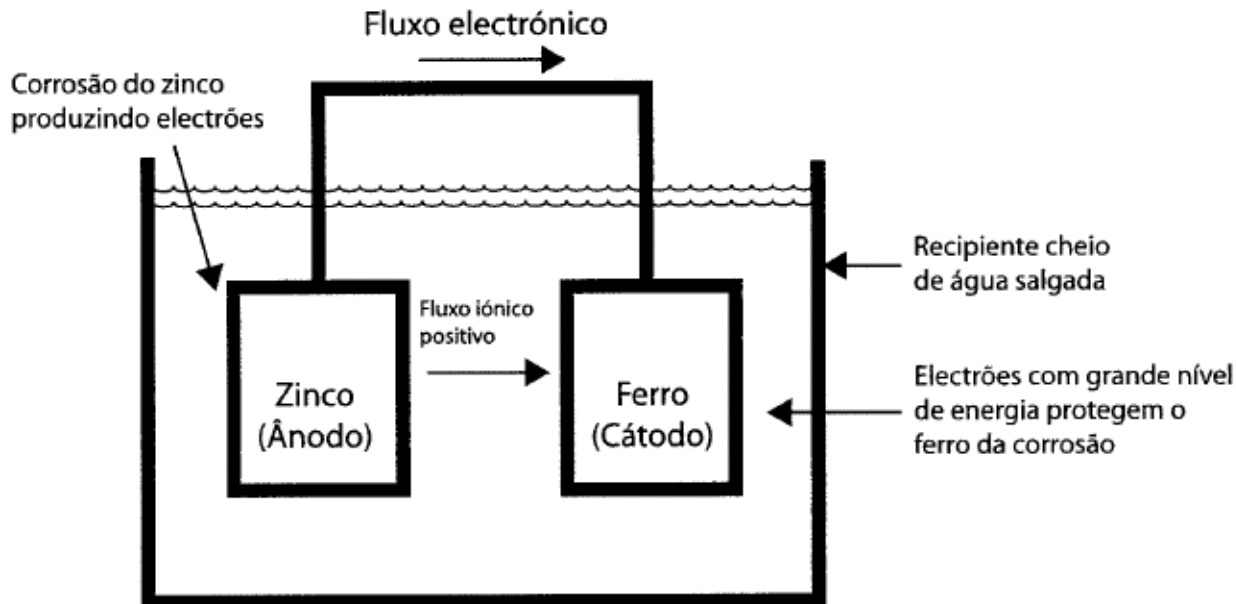


Figura 1 - Célula de protecção catódica [8].

Os metais, quando mergulhados no electrólito, adquirem um determinado potencial electroquímico que se relaciona com a energia livre dos átomos de metal. Para evitar a ocorrência das reacções anódicas, e conseqüentemente reacções electroquímicas no metal,

deve-se contrariar o abandono de electrões desse metal. Como os electrões só fluem de regiões de maior potencial para regiões de menor potencial (potenciais negativos), uma ligação do metal a ser protegido a uma fonte que possa providenciar o fornecimento de electrões pode efectivamente prevenir as reacções anódicas do metal a proteger e assim contrariar a corrosão [7].

A protecção catódica por pintura de estruturas metálicas é conseguida actualmente pelo uso de tintas com uma muito elevada concentração em zinco metálico. Este zinco, além de funcionar como ânodo sacrificado permite à corrente eléctrica fluir através do filme de tinta aplicado no substrato metálico [5-8].

Um alto teor de zinco metálico na película seca possibilita a continuidade eléctrica entre as partículas de zinco e o aço, bem como proporciona a protecção desejada, pois quanto maior o teor de zinco melhor a protecção anticorrosiva [1].

Nos últimos anos verificou-se um aumento significativo do preço dos metais, e consequentemente do zinco, pondo em risco a viabilidade económica da utilização deste metal em sistemas de protecção catódica por pintura.

O objectivo da presente tese é o desenvolvimento de um primário com menor conteúdo em zinco, e assim com menor custo e menor impacto ambiental, recorrendo a resinas condutoras eléctricas. Os polímeros condutores permitem a formulação de um primário de protecção catódica, com menor conteúdo em zinco.

1.1.4 Polímeros Condutores

Os polímeros condutores têm atraído a atenção de inúmeros investigadores desde a sua descoberta, tanto pela importância científica como pelo seu potencial em diversas aplicações tecnológicas. São tão importantes que garantiram aos principais investigadores na área o Prémio Nobel da Química de 2000. Estes materiais podem combinar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento eléctrico, óptico e/ou mecânico semelhante ao de metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica é a responsável pelo enquadramento destes materiais na categoria dos referidos metais sintéticos ou metais orgânicos [9-17].

Polímeros que possuem ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia principal, apresentam electrões π , que se deslocam ao longo da mesma, sendo conhecidos como polímeros conjugados. Os electrões π podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um ião polimérico, sem que ocorra a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. Estes materiais podem ser facilmente oxidados ou reduzidos

através do emprego de agentes de transferência de cargas (dopantes), resultando na obtenção de polímeros condutores [15-17].

Desta forma, um critério importante na selecção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido.

Os dopantes promovem a oxidação por meio de agentes que aceitam os electrões ou a redução pelo emprego de dadores de electrões e, desta forma, convertem um polímero isolante em condutor. A oxidação ou redução da cadeia resulta na formação de um complexo de transferência de carga (CTC), que orienta os contra-íões ao longo da cadeia polimérica. Dentre os vários métodos para criar estados excitados, a dopagem química tem sido amplamente utilizada para os polímeros conjugados [18].

A condução da corrente eléctrica, isto é, o transporte de electrões ao longo do esqueleto polimérico decorrente da excitação electrónica do sistema π conjugado, confere uma maior rigidez à cadeia, baixa solubilidade e elevadas temperaturas de fusão.

A Figura 2 ilustra a condutividade, expressa em termos de ordem de grandeza, de alguns polímeros dopados em comparação com materiais convencionais.

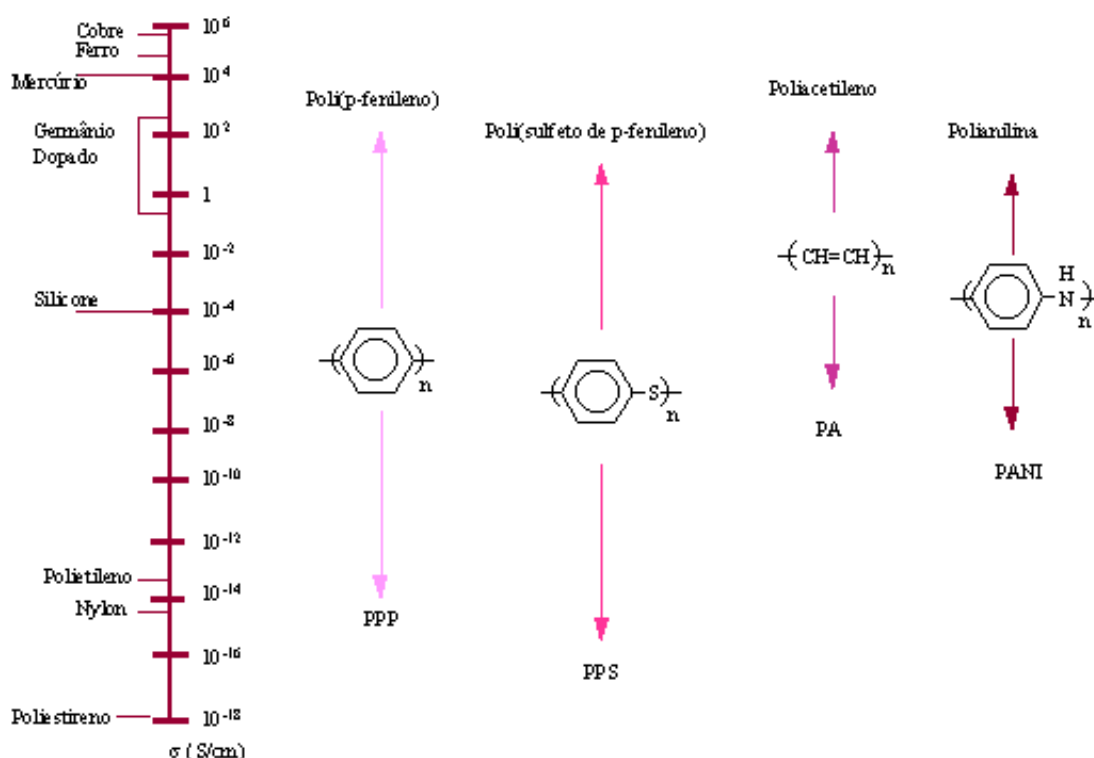


Figura 2 - Estudo comparativo entre os valores de condutividade eléctrica, σ ($S\ cm^{-1}$), de materiais poliméricos dopados com os de materiais convencionais [19].

As polianilinas destacam-se porque, para além da sua elevada condutividade, apresentam uma boa estabilidade química, são de fácil obtenção e têm um baixo custo de produção. Deste modo, esta classe de polímeros condutores permitirá a formulação dum primário de protecção catódica, com menor conteúdo em zinco. Esta classe de polímeros e os seus derivados formam uma outra classe de polímeros condutores em relação ao processo de dopagem. Em particular, o processo de dopagem pode ser feito por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de electrões (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica. A reacção de protonação ocorre principalmente nos átomos de azoto da polianilina (-N=) [18].

A polianilina tem diferentes estados de oxidação, sendo a esmeraldina a forma mais estável.

Além da elevada condutividade eléctrica, da ordem de 10^2 S cm^{-1} , outra propriedade interessante da polianilina consiste em exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou o potencial eléctrico.

Tabela 1 - Estados de oxidação mais importantes da polianilina [18].

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde 320, 420, 800	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul 320, 620	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

* Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanómetros) onde a absorção é máxima.

No presente trabalho substituiu-se na formulação dum primário (nível I) parte do zinco por uma resina baseada na polianilina (*Emeraldine salt Long chain, grafted to Lignin*). Esta formulação foi produzida com menos 20 % (p/p) de zinco relativamente à formulação original, e com 3% (p/p) de polianilina.

Por outro lado, a caracterização dos primários em termos de propriedades anticorrosivas foi realizada recorrendo a ensaios de envelhecimento acelerado (nevoeiro salino) e a uma técnica recente de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), o método AC-DC-AC.

1.2 Contributos do Trabalho

Com a realização desta tese verificou-se que a técnica AC-DC-AC consegue avaliar um primário em menos de 24 horas. A técnica utilizada pela empresa CIN, para além de ser dispendiosa, requer longos períodos de tempo (1 semana a 1 mês) para avaliação dos primários produzidos. Deste modo, a técnica aprofundada neste trabalho consegue avaliar a qualidade de um revestimento num período de tempo significativamente mais curto.

Quanto à incorporação do polímero condutor (polianilina) na formulação de um primário constatou-se que seu desempenho em termos de propriedades anticorrosivas, avaliado pela técnica AC-DC-AC, é ligeiramente superior ao do primário formulado pela empresa.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 1 são descritos os fundamentos básicos sobre corrosão, processos de protecção: protecção catódica, assim como sobre polímeros condutores, e em particular sobre a polianilina.

No capítulo 2 é apresentado o estado actual do uso de polianilinas na protecção catódica de estruturas de aço, assim como a utilização da técnica de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), método AC-DC-AC.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais, bem como os métodos utilizados para a caracterização das propriedades anticorrosivas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões das propriedades anti-corrosivas dos primários formulados pela empresa CIN assim como do primário desenvolvido no presente trabalho.

As conclusões do trabalho são apresentadas no capítulo 5.

Finalmente, no capítulo 6 encontra-se uma avaliação final do trabalho realizado.

2 Estado da Arte

Nos últimos anos, o uso de polímeros condutores na protecção catódica de estruturas de aço foi muito abordada. Primários com a incorporação desses polímeros são reconhecidos por oferecerem uma elevada protecção em termos de corrosão. Vários estudos têm sido realizados sobre a utilização da polianilina em revestimentos para protecção da corrosão.

Mengoli et al. [20] relatam que tintas com polianilina oferecem grande resistência à corrosão.

Kraljić et al. [21] referem que a polianilina, devido às suas propriedades específicas, tem uma vasta gama de aplicações, sendo uma delas a protecção da corrosão. A polianilina tem diferentes estados de oxidação, sendo a esmeraldina a forma mais estável.

Santos et al. [22] estudaram a resistência à corrosão em estruturas de aço, usando tintas com incorporação de uma solução de polianilinas em N-metil pirrolidona. Estes investigadores descobriram que revestimentos com a polianilina têm uma baixa taxa de corrosão. Além disso, estes estudos demonstraram que o filme da polianilina perde água quando conservada fora da solução e retorna ao estado original após algum tempo de contacto com a solução sem perder as suas características mecânicas e eléctricas. Referem ainda, que este efeito é provavelmente devido à presença do ar, o que mantém a polianilina no seu estado de oxidação (*emeraldine*).

Wessling and Posdorfer [23] estudaram o desempenho de primários com a incorporação da polianilina, em estruturas de aço, utilizando a técnica de nevoeiro salino e a espectroscopia de impedância electroquímica. Os seus estudos referem que primários contendo a polianilina oferecem uma elevada resistência à corrosão.

Kinlen et al. [24] investigaram o mecanismo de protecção da corrosão com tintas contendo polianilina (Figura 3). Estes autores relatam ainda, que as tintas convencionais, contendo a polianilina, apresentam protecção à corrosão superior aos primários ricos em zinco.

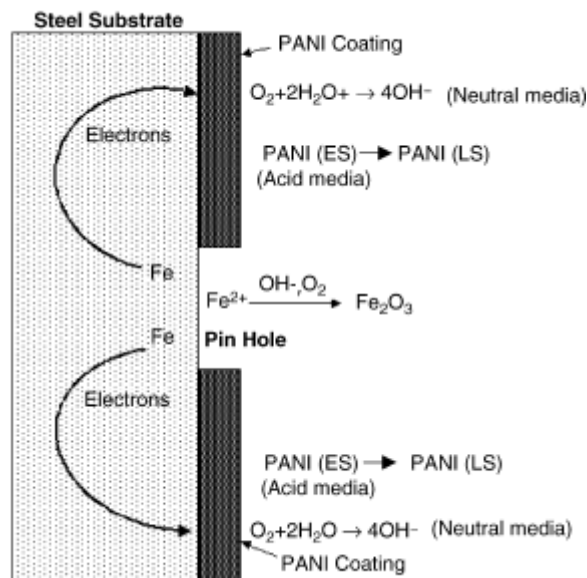
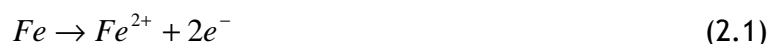


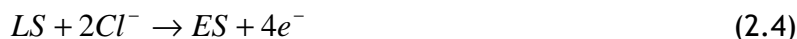
Figura 3 - Esquema do mecanismo de protecção de estruturas de aço pelo uso de tintas com incorporação da polianilina. [24]

Saravanan et al. [25] concluíram que as reacções redox ocorrem simultaneamente a nível da interface metal/polímero como da interface polímero/solução. Na interface metal/polímero, a reacção redox pode ser expressa como:



No estudo de Saravan et al., a polianilina foi dopada com HCl (Eq. 2.2).

Na interface polímero/solução compensa-se o consumo de um electrão no revestimento à base de polianilina, com base nas seguintes reacções redox:



Em todos os estudos acima mencionados, foi demonstrado que a incorporação de polímeros condutores em tintas, como a polianilina, mantém uma camada protectora sobre o metal. Estudos revelaram que a camada de óxido formada entre o revestimento à base de polianilina e a superfície do aço é composto essencialmente por Fe_2O_3 acima de uma camada muito fina de Fe_3O_4 [26-28].

Tem sido afirmado que o polímero gera um campo eléctrico que irá restringir o fluxo de electrões de um metal para as espécies oxidantes evitando assim a corrosão.

Estudos sobre as propriedades anticorrosivas da polianilina não dopada têm mostrado que o desempenho da polianilina não é satisfatório. Tal facto é atribuído à má aderência do filme ao substrato. No entanto, a polianilina dopada apresenta um bom desempenho.

MacDiarmid et al. [29] concluíram que se a polianilina for dissolvida num solvente orgânico adequado e se ao solvente for permitido evaporar a partir da superfície do substrato, a polianilina tem um bom desempenho.

Recentes estudos [30-32] demonstraram que revestimentos orgânicos contendo a polianilina são capazes de proteger o aço em ambientes ácidos, neutros e alcalinos.

McAndrew [33] afirma que o futuro do uso de polímeros condutores é promissor, especialmente se usados como aditivos, uma vez que melhoram o desempenho dos revestimentos.

Relativamente à técnica utilizada no presente trabalho, o método AC-DC-AC, ainda existem poucos estudos.

Apenas se sabe que foi inicialmente desenvolvida por Hollaender et al. [34] para testar revestimentos de embalagens alimentares. Com sucesso foi adaptado por Suay, Rodríguez, e Garcia [9] no domínio das tintas aplicadas sobre estruturas de aço. Estes autores referem que esta técnica é coerente com as técnicas tradicionais (por exemplo, nevoeiro salino) e apresenta como vantagem a curta duração dos testes (menos de 24 h).

3 Descrição Técnica

Reproduziu-se três primários baseados na formulação da empresa CIN. Cada primário é constituído por dois componentes, a resina epoxídica (componente I) e o endurecedor poliamida (componente II), com diferentes percentagens de zinco. O nível I corresponde ao primário epóxico de alto conteúdo em zinco (92,2 % p/p), o nível II ao primário epóxico rico em zinco (80,5 % p/p) e o nível III ao primário epóxico com menor conteúdo em zinco (67,6 % p/p).

Os primários foram aplicados com uma pistola convencional em chapas de aço (decapado) de 10 x15 cm (3 amostras) para os ensaios de nevoeiro salino e em chapas de 5 X 7,5 cm (3 amostras) para os ensaios electroquímicos.

Aplicou-se uma tinta epóxida/poliamida como acabamento nas chapas dos distintos primários (3 amostras) para avaliar o potencial de protecção catódica com e sem tinta de acabamento.

A tinta de acabamento foi aplicada 24 horas após a aplicação do primário e seguiu o mesmo procedimento de aplicação.

Antes da aplicação do primário, as chapas de aço sofreram um tratamento de superfície por decapagem com jacto abrasivo ao grau Sa² ½ segundo a norma ISO 8501-1 [2].

A espessura seca obtida para os diferentes primários sem tinta de acabamento foi de 50 ± 5 µm e para os primários com tinta de acabamento foi de 100 ± 9 µm. Os ensaios ficaram durante 7 dias a secar às condições de temperatura de 23 °C e de humidade de 54 % [2].

A avaliação das propriedades anticorrosivas foi realizada recorrendo a ensaios de envelhecimento acelerado (nevoeiro salino) e de espectroscopia de impedância electroquímica (método AC-DC-AC).

3.1 Nevoeiro Salino

Os ensaios de nevoeiro salino foram realizados segundo a norma ISO 4628. Segundo esta norma os provetes devem ser sujeitos a uma atmosfera salina (de uma solução electrolítica constituída por 5 % de NaCl) a uma temperatura de 35 °C. Após aplicação dos primários, os provetes permaneceram em exposição durante 1000 horas nesta câmara.

3.2 Ensaio Electroquímicos

3.2.1 Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância electroquímica é uma técnica utilizada na análise de processos electroquímicos que ocorrem na interface eléctrodo/solução electrolítica. Trata-se de um método de identificação e determinação de parâmetros de um modelo elaborado com base na resposta de frequência do sistema electroquímico em estudo.

Nesta técnica é utilizado um Analisador de Resposta de Frequência, acoplado a uma interface electroquímica, o qual mede a resposta na corrente do sistema perante uma perturbação sinusoidal do potencial aplicado ao sistema. Essa perturbação pode ser expressa pela seguinte equação [35-37]:

$$E(t) = \partial E \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

em que ω é a frequência e ∂E é a amplitude do sinal (5 a 10 mV).

Se a amplitude do sinal (3.1) for suficientemente pequena (da ordem de milivolts), então é possível supor que a resposta de frequência do sistema esteja relacionada linearmente com a perturbação, segundo uma equação diferencial linear [37,38].

Se as condições iniciais do sistema forem todas iguais a zero, define-se a impedância electroquímica Z , como sendo o quociente:

$$Z(s) = \frac{E(s)}{I(s)} = \frac{s^n + a_{n-1}s^{n-1} + \dots + a_1s + a_0}{b_ms^m + b_{m-1}s^{m-1} + \dots + b_1s + b_0} \quad (3.2)$$

onde $E(s)$ e $I(s)$ são, respectivamente, as transformadas de Laplace do potencial e da corrente, e $s = j\omega$ ($j^2 = -1$) é a frequência complexa de Laplace [36,38].

A impedância electroquímica $Z(s)$ é uma função da variável complexa e pode ser representada por:

$$Z(j\omega) = Z'(j\omega) + jZ''(j\omega) \quad (3.3)$$

onde $Z'(j\omega) = \text{Re}[Z(j\omega)]$ e $Z''(j\omega) = \text{Im}[Z(j\omega)]$ são, respectivamente, as partes real (relativa à componente resistiva) e imaginária (relativa à componente capacitiva) da impedância do sistema. Estas duas componentes da impedância podem ser representadas através do chamado diagrama de Nyquist. Além dessa representação, a resposta do sistema pode ser dada pelo módulo $|Z(j\omega)|$ e ângulo de fase $\phi(\omega)$ em função da frequência:

$$Z(j\omega) = |Z(j\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad (3.4)$$

Na Figura 4, ilustra-se um exemplo de um circuito eléctrico formado por uma resistência (R_p) e uma capacitância (C_{dl}) em paralelo.

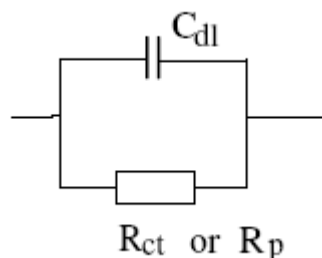


Figura 4 - Circuito equivalente simples [39].

O diagrama de Bode estabelece esta última representação, isto é, representa o logaritmo do módulo da impedância e o ângulo de fase em função do logaritmo da frequência (Figura 5).

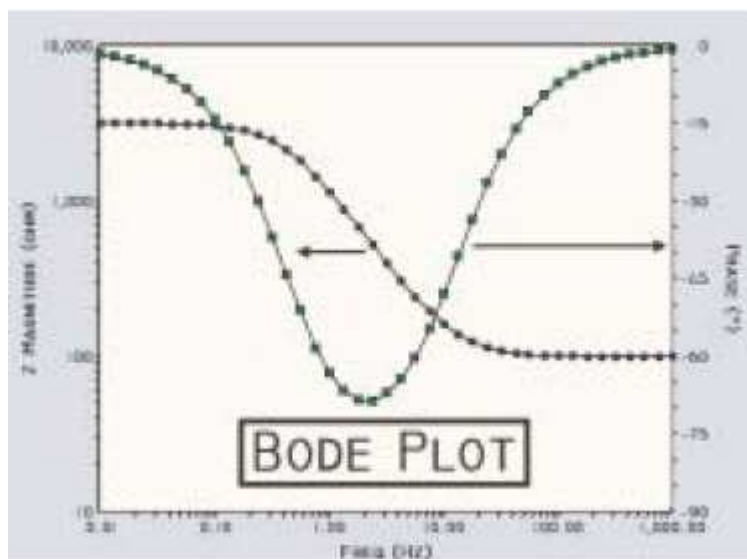


Figura 5 - Exemplo de um diagrama de Bode [40].

Um dos aspectos favoráveis desta técnica é que relaciona directamente o comportamento de um sistema real com o de um circuito constituído por um conjunto discreto de componentes eléctricos, denominado circuito equivalente. Convém salientar que estes circuitos equivalentes pressupõem um comportamento linear do sistema.

A interpretação dos ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica consiste num ajuste dos dados experimentais a um dado circuito equivalente. Esse circuito é constituído por uma combinação de resistências e capacitâncias, e que apresenta a mesma impedância que o sistema medido.

Esta técnica tem sido utilizada com êxito na avaliação das propriedades anticorrosivas de revestimentos orgânicos aplicados sobre substratos metálicos. Esta avaliação tem como objectivo obter informação sobre as propriedades do sistema, tais como as propriedades barreira do revestimento, a aderência metal-revestimento, a reactividade da interface, entre outras. O conhecimento destes parâmetros permite conhecer as propriedades anticorrosivas do sistema durante o seu tempo de vida, e assim convencionar as bases científicas para melhorar a formulação das tintas.

Para a utilização desta técnica nos sistemas de metal/revestimento é necessário ter em conta algumas limitações. Uma delas é o facto desta técnica por si só não ser suficiente para caracterizar o sistema metal/revestimento.

Os espectros de impedância (diagrama de Nyquist) de um sistema metal/revestimento apresentam um comportamento típico dependendo do estado do revestimento. Se o revestimento estiver intacto, no espectro de impedância denota-se um comportamento capacitivo, isto é, o declive do espectro de impedância ($Z = f(\omega)$) é aproximadamente 1. No entanto, à medida que o electrólito atravessa o revestimento a forma do espectro de impedância assemelha-se a um semicírculo. Com o aumento do período de exposição inicia-se a corrosão da interface metal/revestimento, sendo necessário aumentar a gama de frequência para analisar o espectro a frequências mais baixas. Neste caso, o diagrama de Nyquist aparece sob a forma de dois semicírculos ou um semicírculo seguido de uma recta com declive aproximadamente 1 (dependendo da natureza do processo) [41].

Este comportamento (dielétrico) é electricamente equivalente a uma capacitância do revestimento C_c em paralelo com uma resistência R_{po} (Figura 4). No entanto, a maior parte dos diagramas de Nyquist de sistemas metal/revestimento em contacto com uma solução electrolítica (de resistência R_s) apresentam desvios relativamente a este comportamento simples. A formação de poros no revestimento é uma das causas deste tipo de comportamento, cujo circuito equivalente que se apresenta a seguir (Figura 6). Este análogo eléctrico é usado frequentemente na modelização de espectros EIS para sistemas metal/revestimento [9].

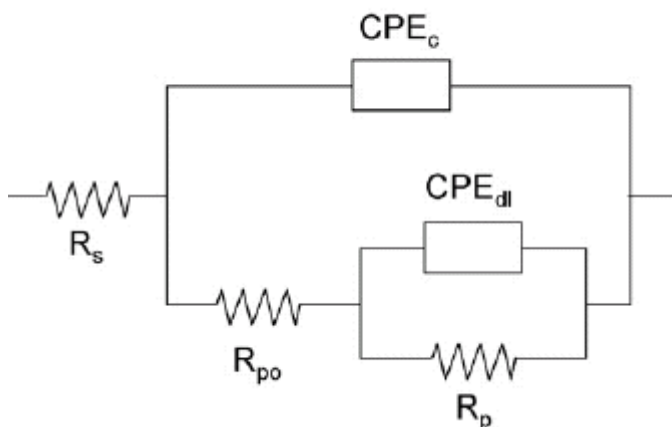


Figura 6 - Circuito equivalente para a modelização dos espectros EIS [9].

A R_{po} é uma medida associada à formação de poros e à degradação do revestimento. O valor deste parâmetro relaciona-se com o número de poros e canais perpendiculares à superfície do substrato através do qual o electrólito consegue alcançar a interface metal/revestimento [1,37]. Normalmente, com o aumento do tempo de exposição ao electrólito, o R_{po} diminui, ou seja, a resistência à formação de poros diminui. Contudo, a formação de produtos de corrosão pode conduzir ao bloqueamento de canais resultantes da degradação do revestimento, traduzindo-se num aumento do valor de R_{po} .

A capacitância do revestimento, C_c , é uma medida associada à permeação do revestimento, isto é, mede a entrada do electrólito no revestimento. Esta capacitância pode ser determinada a partir da seguinte equação:

$$C_c = \frac{(\varepsilon)(\varepsilon_0)(A)}{t} \quad (3.5)$$

em que ε é a constante dielétrica do revestimento, ε_0 é a constante dielétrica no vazio ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), A é a área do revestimento exposto ao electrólito (cm^2) e t é a espessura do revestimento [41].

O aumento deste parâmetro está relacionado com a degradação do revestimento.

A resistência à polarização, R_p , e a capacitância de dupla camada, C_{dl} , são parâmetros relacionados com a interface, ou seja, permitem o estudo da actividade corrosiva na interface. A R_p está associada à transferência de carga entre o substrato metálico e a superfície. Esta resistência é inversamente proporcional à taxa de corrosão. A C_{dl} é uma medida associada à área de delaminação do revestimento. Este parâmetro, indicativo da existência de corrosão na superfície metálica [9,39,41,42], só consegue ser determinado com precisão quando a degradação do revestimento já é elevada, ou seja, quando existe uma área de delaminação significativa. Este parâmetro aumenta quando o electrólito consegue chegar à interface e a área de delaminação aumenta. No entanto, se houver acumulação dos produtos de corrosão na interface, a área de delaminação poderá diminuir, com a consequente diminuição da capacitância de dupla camada.

3.2.1.1 Metodologia Experimental

Como solução de electrólito utilizou-se KH_2PO_4 / K_2HPO_4 a 0,1 M. A área exposta ao electrólito foi de 19,6 cm².

O ensaio EIS foi realizado num potenciostato tipo IM6ex da marca Zahner, com controlo potenciostático e potencial de circuito aberto. As medidas de impedância efectuaram-se numa gama de frequência de 0,1 Hz a 100 kHz, com uma amplitude do sinal imposto de 10 mV (amplitude suficientemente baixa para garantir uma resposta linear). O manual de utilização do software está descrito no anexo I.

3.2.2 Método AC-DC-AC

A técnica electroquímica mencionada anteriormente é utilizada com sucesso para avaliar a degradação dos revestimentos e dos substratos metálicos. No entanto, o tempo de exposição das amostras em contacto com o electrólito constitui um factor limitante uma vez que impede que a determinação se efectue num curto período de tempo. O mesmo sucede com os ensaios de nevoeiro salino (envelhecimento acelerado) visto que é necessário aproximadamente um mês para se obter resultados com significado [39].

O método AC-DC-AC é um processo automatizado capaz de oferecer uma avaliação da degradação de um revestimento em menos de 24 horas.

Este método consiste num ensaio de EIS com corrente alternada, seguido de polarização catódica e novamente um ensaio de EIS, constituindo assim um ciclo que se repete até se obter a degradação do revestimento.

As diferentes fases deste método são (Figura 7) [9]:

1. Ensaio de EIS para potencial de circuito aberto, obtendo-se o estado inicial do revestimento e do substrato.
2. Polarização catódica durante um tempo e potencial definido, tendo por objectivo provocar a degradação do revestimento e a corrosão do substrato.
3. Fase de estabilização. É nesta etapa que o potencial de corrosão estabiliza num novo valor de equilíbrio.
4. Novo ensaio de EIS para se conhecer o novo estado do revestimento e do substrato.

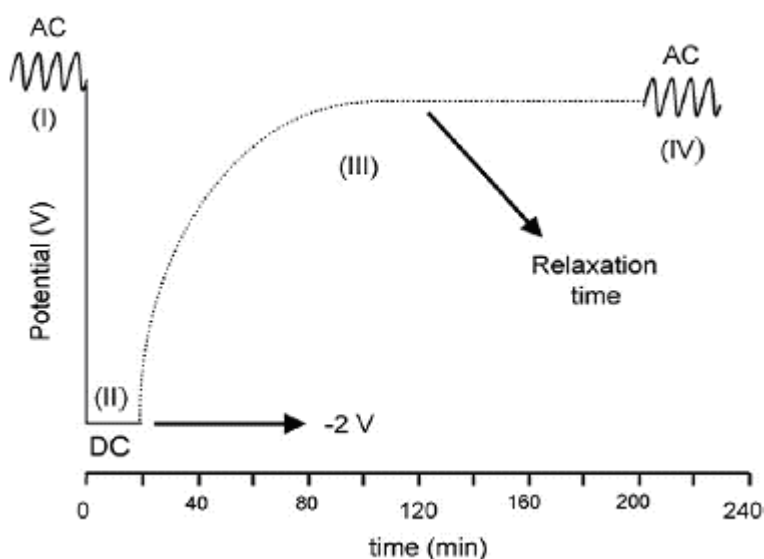


Figura 7 - Método AC-DC-AC em função do tempo [9].

Esta sequência de ensaios realiza-se num equipamento IM6ex em que um ciclo pode durar entre 5 a 10 minutos, dependendo do tempo de estabilização definido. O circuito eléctrico equivalente implementado para modelizar e analisar os espectros de impedância é o mesmo dos ensaios de EIS [41].

A degradação do revestimento é provocada por polarização catódica. Os fenómenos de hidrólise alcalina e a formação de H_2 e OH^- decorrentes dessa polarização produzem uma perda de aderência do revestimento, a qual é avaliada durante a segunda etapa de EIS (ver Figura 7). Durante a aplicação de potenciais catódicos altos, a degradação do revestimento não detectado por outros ensaios, é induzida pela formação de H_2 em ambiente alcalino [9,39,42]. A formação do gás e a alteração da superfície metálica em meio básico estão na origem na delaminação do revestimento.

De facto, a aplicação da polarização catódica no revestimento pode induzir [39]:

1. A migração de diferentes iões (K^+ , H^+ ...) desde o electrólito até ao revestimento em virtude do potencial negativo (-2 V) estabelecido no substrato metálico. Isto pode originar uma concentração de catiões no revestimento, a qual deverá ser equilibrada pela entrada de aniões (PO_4^{2-} , ...).
2. A reacção catódica que ocorre na superfície metálica (tendo em conta o potencial de polarização imposto e o tipo de electrólito utilizado):



A reacção representada na Equação 3.6 ocorre se o electrólito for capaz de passar pelo revestimento e alcançar a interface. Isto dependerá das propriedades da película (permeabilidade dos iões, aderência ao substrato, existência de áreas de delaminação localizadas, ...) e do potencial aplicado.

Claramente, ao utilizar uma tinta de elevada qualidade a probabilidade do electrólito alcançar a interface e induzir a reacção é muito baixa. Como referido anteriormente, a degradação do revestimento devido à polarização catódica é provocada principalmente pelo processo de delaminação da película na interface metálica e pela formação de H_2 e OH^- (reacção catódica) [41]. Assim, para se avaliar a qualidade da tinta é necessário averiguar se a reacção catódica ocorre durante a polarização. Uma forma de detectar a formação de H_2 e OH^- na interface é estudar a relaxação do potencial de circuito aberto após a etapa de polarização. Nesta fase, o potencial do metal revestido relaxa seguindo dois mecanismos diferentes:

1. Se a reacção catódica ocorrer, o potencial alcança um valor estável à volta de -1 V (próximo do potencial da reacção catódica, Equação 3.6). Posteriormente, observa-se uma segunda relaxação relacionada com a saída dos iões da película. O tempo para os iões e o electrólito abandonarem a película será elevada uma vez que têm de migrar desde a interface metal/revestimento até à superfície do revestimento.
2. Se a reacção catódica não ocorrer, apenas haverá uma relaxação correspondente à saída dos iões. O tempo de relaxação varia em função da penetração destes elementos na película. No entanto, o tempo necessário será inferior ao primeiro caso [9, 38].

3.2.2.1 Metodologia Experimental

As medidas de impedância efectuaram-se numa gama de frequência de 1 Hz a 100 kHz , com uma amplitude do sinal imposto de 10 mV (amplitude suficientemente baixa para garantir uma resposta linear). O manual de utilização do software está descrito no anexo I.

3.3 Incorporação da Polianilina na formulação de um primário (Emeraldine Salt Long Chain grafted to Lignin)

No que se refere à incorporação da polianilina na formulação dum primário, foi necessário estudar a compatibilidade desta com a resina. No entanto existem algumas limitações que dificultam o uso da polianilina à escala industrial. A insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos comuns é a principal causa de dificuldade no seu processamento [42]. Após a solubilização da polianilina tentou-se incorporar/dispersar esta na resina usada na formulação do primário.

Foi desenvolvido um primário (nível I) com menos 20 % (p/p) de zinco e com 3 % (p/p) de polianilina.

A avaliação das propriedades anticorrosivas dos primários formulados foi realizada recorrendo às técnicas mencionadas anteriormente, isto é, nevoeiro salino e EIS.

4 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos e a discussão dos mesmos apresentam-se de seguida.

Como referido anteriormente, o padrão consiste na chapa de aço propriamente dita, o nível I é relativo ao primário com maior conteúdo em zinco (92,2 % p/p), o nível II ao primário com um conteúdo intermédio (80,5 % p/p) e o nível III com um menor conteúdo em zinco (67,6 % p/p).

4.1 Nevoeiro Salino

Nas tabelas 2 e 3 encontram-se os resultados dos ensaios de nevoeiro salino.

Tabela 2 - Ensaio de Nevoeiro Salino para os diferentes primários sem tinta de acabamento.

	Tempo de ensaio (h)	Data de introdução	Corrosão	Corrosão no corte	Empolamento	Empolamento no corte
			NP EN ISO 4628 - 3	NP EN ISO 4628 - 8	NP EN ISO 4628-2	NP EN ISO 4628 - 8
I.1	170	05-11-2007	Ri1(S1)	0	0	0
	340	12-11-2007	Ri1(S1)	No corte	2(S2)	0
	510	19-11-2007	Ri1(S1)	0,25 mm	3(S1)	0
	680	26-11-2007	Ri1(S1)	0,5 mm	4(S1)	0
	850	03-12-2007	Ri2(S2)	1 mm	4(S1)	0
	1000	10-12-2007	Ri3(S2)	1,5 mm	4(S1)	0
II.1	170	05-11-2007	Ri0	0	0	0
	340	12-11-2007	Ri0	No corte	0	0
	510	19-11-2007	Ri0	No corte	3(S1)	0
	680	26-11-2007	Ri1(S1)	0,25 mm	4(S1)	0
	850	03-12-2007	Ri3(S2)	1 mm	4(S1)	0
	1000	10-12-2007	Ri3(S2)	1,5 mm	4(S1)	0
III.1	170	05-11-2007	Ri0	No corte	0	0
	340	12-11-2007	Ri0	0,5 mm	0	0
	510	19-11-2007	Ri1(S1)	1 mm	2(S1)	0
	680	26-11-2007	Ri3 / Ri4(S2) (*)	1 mm	2(S1)/4(S1) (*)	0
	850	03-12-2007	Ri4(S3)	1 mm	4(S1)	0
	1000	10-12-2007	Ri4/Ri5	1 mm	4(S1)	0

(*) O ensaio realiza-se em duplicado e para este caso obteve-se 2 resultados diferentes. Estes resultados podem dever-se a uma possível diferença do tratamento de superfície dos provetes ou a uma espessura diferente na película seca.

Tabela 3 - Ensaio de Nevoeiro Salino para os diferentes primários com tinta de acabamento.

	Tempo de ensaio (h)	Data de introdução	Corrosão	Corrosão no corte	Empolamento	Empolamento no corte
			NP EN ISO 4628-3	NP EN ISO 4628 - 8	NP EN ISO 4628-2	NP EN ISO 4628 - 8
I.2	170	05-11-2007	Ri0	No corte	0	0
	340	12-11-2007	Ri0	No corte	0	0
	510	19-11-2007	Ri0	No corte	0	0
	680	26-11-2007	Ri0	0,25 mm	0	0
	850	03-12-2007	Ri0	0,25 mm	0	0
	1000	10-12-2007	Ri0	1,25 mm	0	0
II.2	170	05-11-2007	Ri0	No corte	0	0
	340	12-11-2007	Ri0	No corte	0	0
	510	19-11-2007	< Ri1(S1)	0,25 mm	0	0
	680	26-11-2007	< Ri1(S1)	0,5 mm	0	0
	850	03-12-2007	< Ri1(S1)	0,5 mm	0	0
	1000	10-12-2007	< Ri1(S1)	1,25 mm	0	0
III.2	170	05-11-2007	Ri1(S1)	No corte	0	0
	340	12-11-2007	Ri1(S1)	No corte	0	0
	510	19-11-2007	< Ri1(S1)	0,5 mm	0	0,5 mm
	680	26-11-2007	< Ri1(S1)	1 mm	0	1 mm
	850	03-12-2007	< Ri1(S1)	1 mm	0	1 mm
	1000	10-12-2007	< Ri1(S1)	1,25 mm	0	1 mm

Analisando as tabelas anteriores verificou-se, como seria de antever, que as chapas revestidas de primário e tinta de acabamento apresentaram um desempenho superior às chapas revestidas apenas com o primário. Fazendo uma comparação entre os diferentes primários, com e sem tinta de acabamento, ao fim das 1000 horas constatou-se que o nível I, primário com maior conteúdo em zinco, teve um desempenho superior.

4.2 Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS)

Nas figuras 8 e 9 apresentam-se os diagramas de Bode, para os primários com e sem tinta de acabamento, respectivamente, logo após a sua exposição à solução electrolítica.

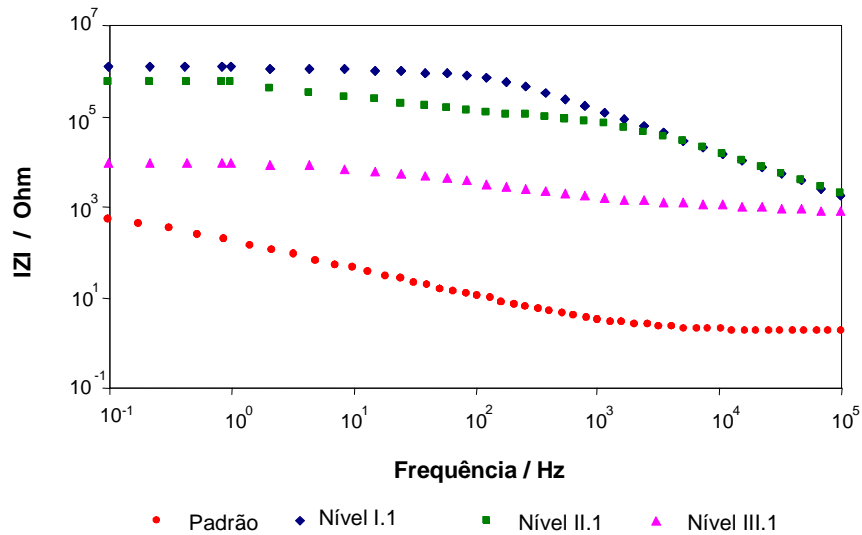


Figura 8 - Diagrama de Bode (módulo de impedância vs frequência) para os diferentes primários sem tinta de acabamento para um estado inicial.

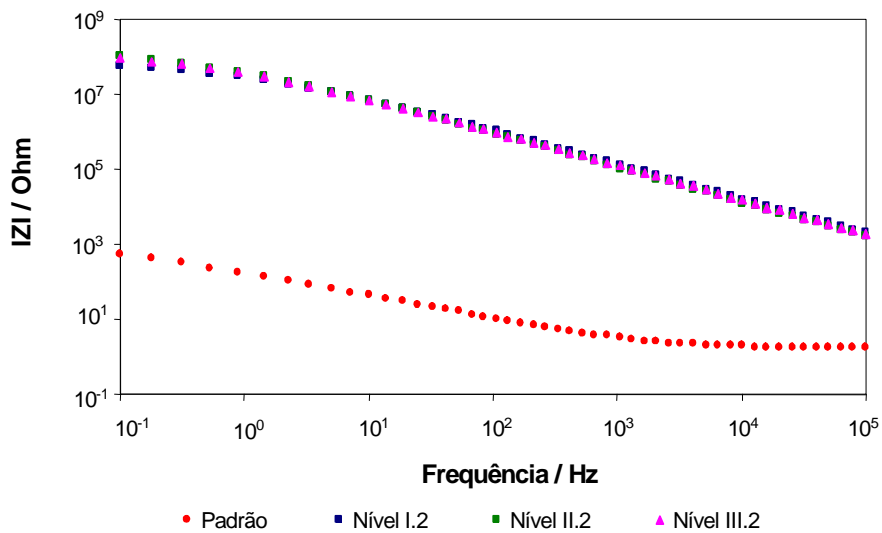


Figura 9 - Diagrama de Bode (módulo de impedância vs frequência) para os diferentes primários com tinta de acabamento para um estado inicial.

Por análise da Figura 8 constatou-se que entre os primários sem tinta de acabamento, o nível I apresentou um módulo de impedância mais elevado. Deste modo, concluiu-se que o primário nível I tem um desempenho superior aos restantes.

No que diz respeito aos primários com tinta de acabamento, Figura 9, apurou-se que todos apresentaram um módulo de impedância idêntico. Comparando as Figuras 8 e 9 observa-se, como seria de esperar, que os primários com tinta de acabamento apresentam um módulo de impedância superior, que estará relacionado com as boas propriedades de barreira da tinta de acabamento (tinta com baixa porosidade).

Os valores das resistências e das capacitâncias do circuito eléctrico equivalente utilizado para modelizar os resultados EIS apresentam-se na tabela seguinte:

Tabela 4 - Valores das resistências e das capacitâncias para os diferentes primários.

		R_{po} (Ω)	C_c (F)	R_p (Ω)	C_{dl} (F)
Nível	I.1	$9,46 \times 10^5$	$1,02 \times 10^{-9}$	$3,45 \times 10^7$	$9,84 \times 10^{-10}$
	II.1	$5,92 \times 10^5$	$1,48 \times 10^{-9}$	$4,43 \times 10^5$	$9,81 \times 10^{-10}$
	III.1	$9,83 \times 10^3$	$1,08 \times 10^{-8}$	$2,98 \times 10^5$	$7,15 \times 10^{-9}$

Analisando a tabela anterior verificou-se que o primário nível I (sem tinta de acabamento) apresenta as melhores propriedades anticorrosivas. A resistência à formação de poros e à degradação do revestimento apresenta valores mais elevados para este primário. Enquanto que a capacitância do revestimento apresenta valores mais baixos uma vez que a passagem do electrólito até ao revestimento é mais difícil. Além disso, este primário apresenta a interface metálica mais estável, isto é, valores altos de R_p e baixos de C_{dl} .

4.3 Método AC-DC-AC

A Figura 10 representa o diagrama de Bode para os primários sem tinta de acabamento após 6 ciclos de AC-DC-AC. O valor máximo do módulo de impedância é observado para o primário nível I.

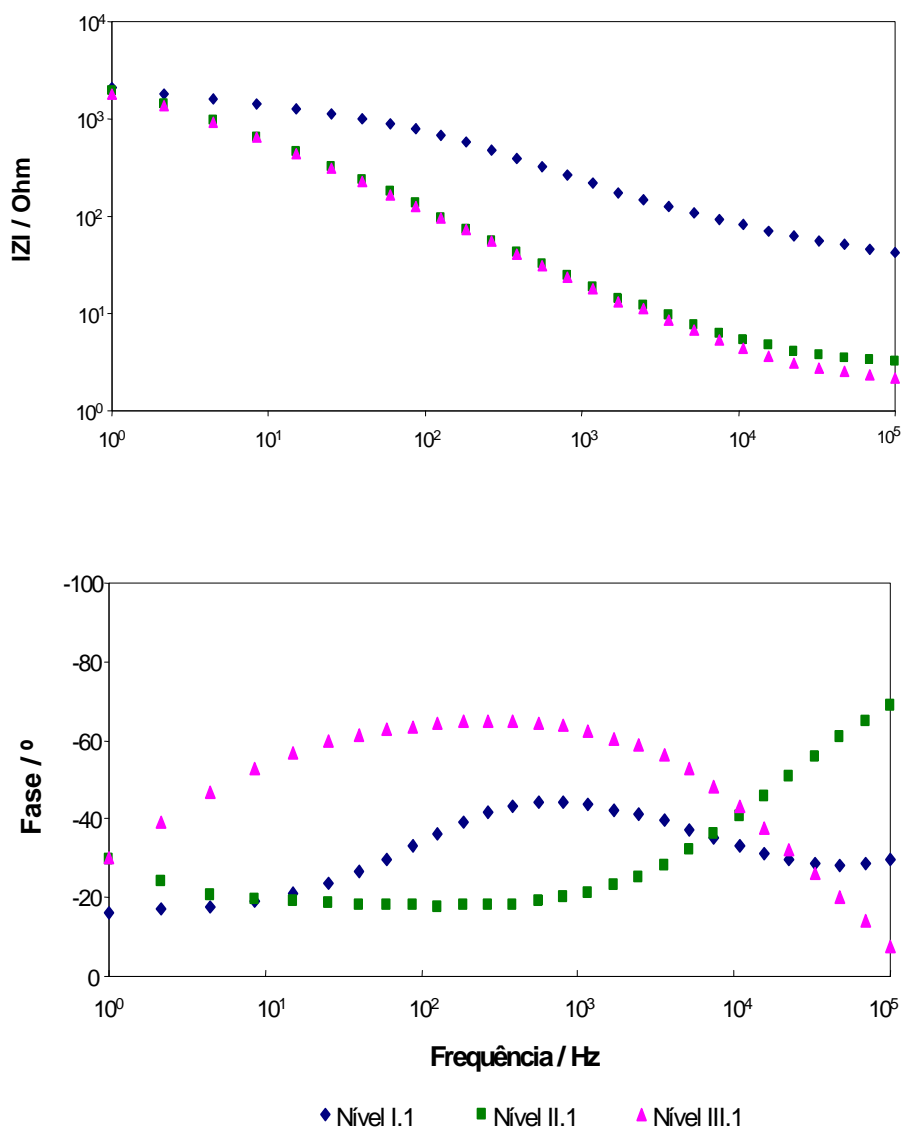


Figura 10 - Diagrama de Bode para os primários sem tinta de acabamento após 6 ciclos de AC-DC-AC.

Os valores das resistências e das capacitâncias, obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de EIS a um circuito eléctrico equivalente, são apresentados nas Figuras 11-14 para os distintos primários sem tinta de acabamento em função do número de ciclos AC-DC-AC.

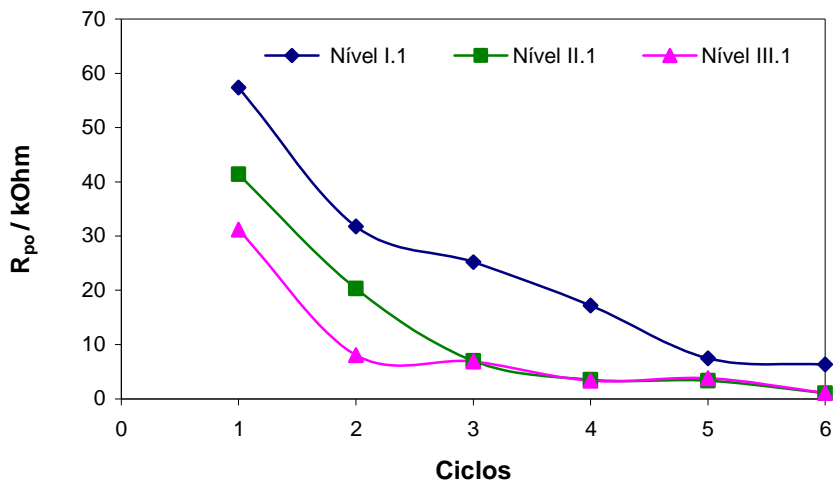


Figura 11 - Evolução de resistência à formação de poros no revestimento (R_{po}) em função do número de ciclos para os diferentes primários sem tinta de acabamento.

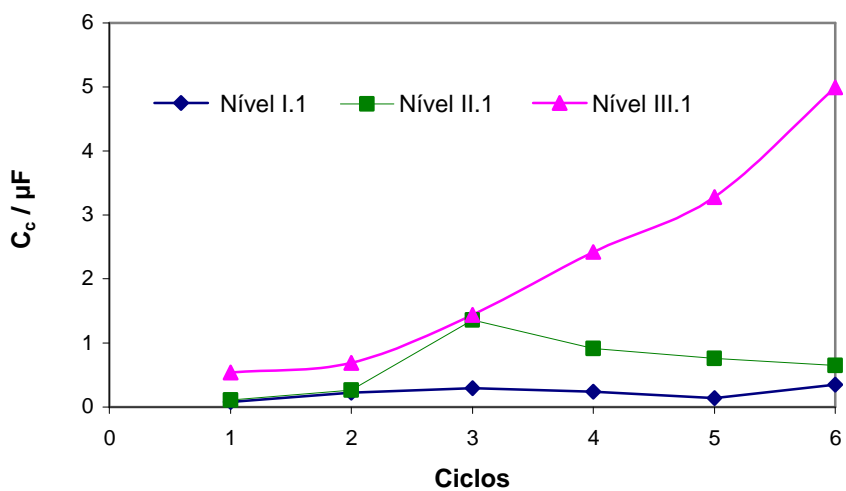


Figura 12 - Evolução da capacitância do revestimento (C_c) em função do número de ciclos para os diferentes primários sem tinta de acabamento.

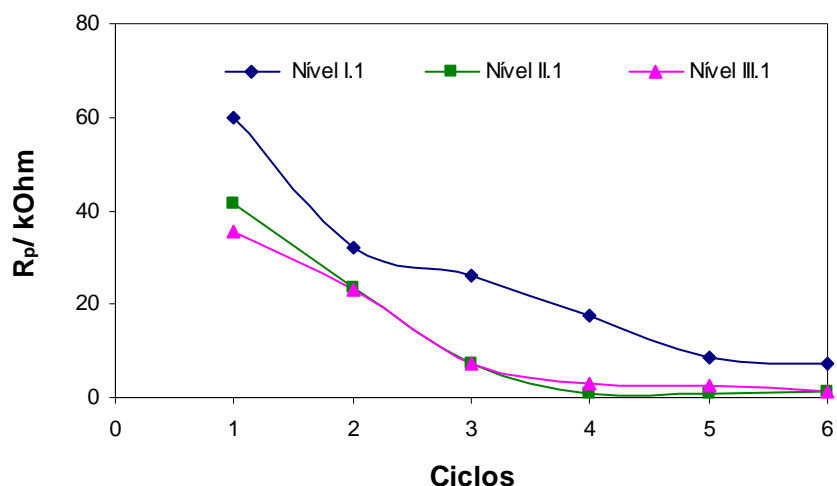


Figura 13 - Evolução de resistência à polarização (R_p) em função do número de ciclos para os diferentes primários sem tinta de acabamento.

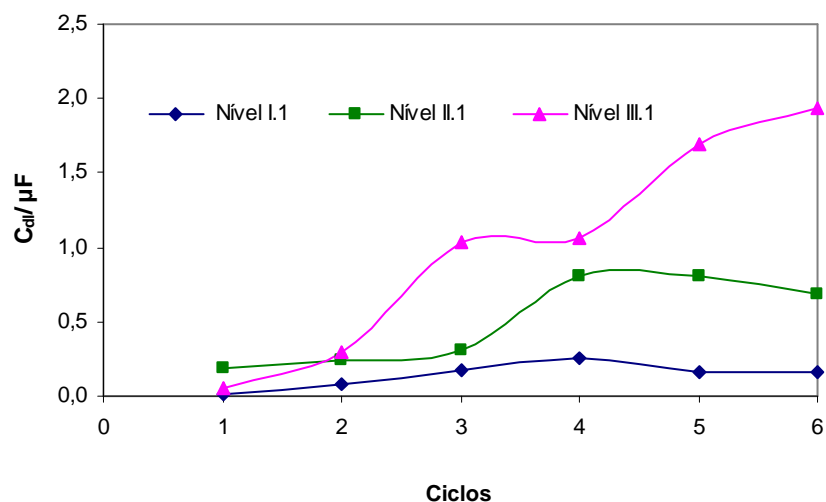


Figura 14 - Evolução da capacitância de dupla camada (C_{dl}) em função do número de ciclos para os diferentes primários sem tinta de acabamento.

Analisando as figuras anteriores verificou-se que o primário nível I sem tinta de acabamento apresenta as melhores propriedades anticorrosivas. A resistência à formação de poros e à degradação do revestimento (Figura 11) apresenta valores mais elevados para este primário. Por outro lado, a capacitância do revestimento (Figura 12) nível I apresenta valores mais baixos uma vez que a passagem do electrólito até ao revestimento é mais dificultada. Além disso, este primário apresenta a interface metálica mais estável, isto é, valores altos de

R_p e baixos de C_{dl} . Aumentando o tempo de exposição ao electrólito (número de ciclos) o R_{po} diminui e o C_c aumenta, como seria de esperar, dado que à medida que o electrólito passa para o revestimento é favorecida a formação de poros e a degradação do revestimento.

No caso dos primários com tinta de acabamento verificou-se que 6 ciclos não eram suficientes para induzir a degradação. Por essa razão aumentou-se o número de ciclos, tendo-se constatado que ao fim de 18 ciclos os revestimentos ainda estavam intactos (anexo 2.2, figura VI). A ausência de grandes oscilações nos valores das resistências e das capacitâncias (anexo 2.3) vem comprovar isso mesmo. Deste modo, para acelerar a degradação dos revestimentos, uma vez que a qualidade do revestimento era muito elevada, fez-se um corte em X no revestimento e procedeu-se a um novo ciclo AC-DC-AC. Verificou-se, como se pode constatar na Figura 15, que este corte facilitou a entrada do electrólito na película. Foi então possível avaliar qual o revestimento mais resistente (assegurando, o mais possível, as mesmas condições de corte nas diferentes amostras com tinta de acabamento). Convém salientar, que o tamanho e a profundidade do corte foi o mais homogéneo possível, visto que pequenas diferenças podem adular os resultados.

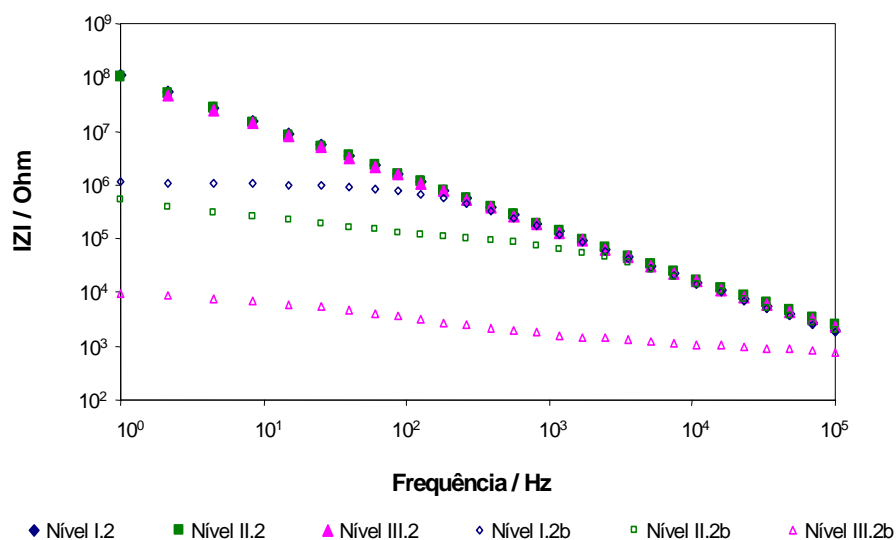


Figura 15 - Diagrama de Bode para os primários com tinta de acabamento antes e após corte em X (b) e novo ciclo de AC-DC-AC.

Como se constata pela figura anterior, o primário com maior conteúdo em zinco (nível I) apresenta um módulo de impedância mais elevado, isto é, tem um desempenho superior.

Outro modo de acelerar a degradação dos revestimentos, seria aumentar o potencial da reacção catódica, isto é, torná-lo mais negativo (por exemplo, - 3 V) e desta forma facilitando o processo de delaminação [41]. No entanto, o software utilizado só permite um potencial de -2 V.

De seguida, apresentam-se as Figuras 16 e 17 que representam a evolução da relaxação do potencial de circuito aberto após o processo de polarização catódica. A relaxação instantânea para um potencial próximo de -1 V está associada ao final da reacção catódica na superfície metálica, com consequente produção de H_2 e OH^- . A segunda relaxação, mais lenta, corresponde à reorganização da dupla camada na interface metal/primário. A saída de iões que se formaram durante a polarização catódica, e a reorganização de cargas na interface, são responsáveis pela variação do potencial até se atingir um novo estado de equilíbrio. Quanto mais afastado do potencial da reacção catódica estiver esse novo estado de equilíbrio, melhor será o desempenho do revestimento em termos de protecção anticorrosiva [38].

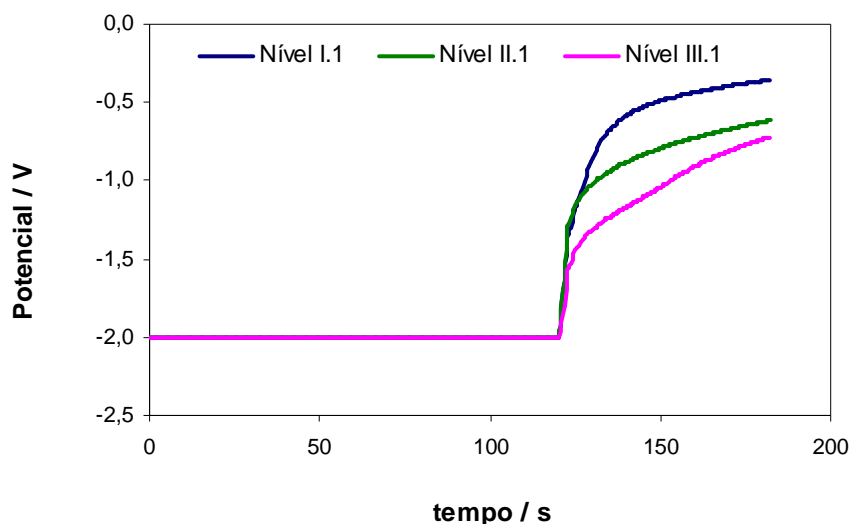


Figura 16 - Evolução do potencial de circuito aberto para os primários sem tinta de acabamento após 6 ciclos de exposição ao ensaio acelerado AC-DC-AC.

Por análise da Figura 16 constatou-se que o nível I sem tinta de acabamento apresentou um desempenho superior aos restantes primários, uma vez que apresenta um maior potencial no novo estado de equilíbrio. De facto, quanto mais afastado do potencial da reacção catódica estiver esse novo estado de equilíbrio, melhor será o desempenho do revestimento em termos de protecção anticorrosiva.

Fazendo a mesma análise à Figura 17 apurou-se que o nível I com tinta de acabamento apresenta um desempenho superior aos restantes em termos de protecção anticorrosiva.

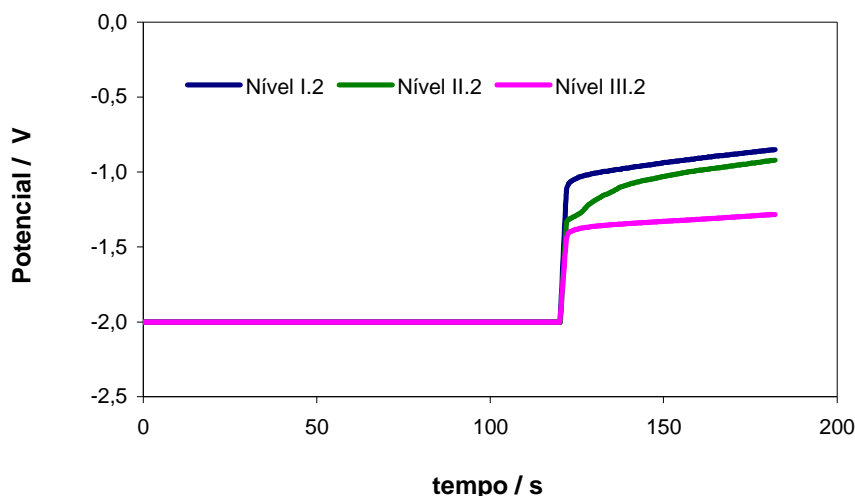


Figura 17 - Evolução do potencial de circuito aberto para os primários com tinta de acabamento após 18 ciclos de AC-DC-AC com corte em X .

Analisando e comparando as Figuras 16 e 17, constata-se que o novo estado de equilíbrio é atingido mais rapidamente para os primários com tinta de acabamento após o corte no revestimento. Pois, fazendo um corte no revestimento torna-se mais fácil a migração das cargas e deste modo a reorganização da dupla camada é mais rápida.

4.4 Incorporação da Polianilina

A insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos comuns é a principal causa de dificuldade no processamento da polianilina. Experimentalmente, verificou-se que a polianilina em estudo apresenta uma solubilidade maior numa mistura de 50 % (v/v) de isopropanol/xileno. Após a solubilização da polianilina e a tentativa de a incorporar/dispersar na resina usada nos primários em estudo, constatou-se que o grau de dispersão era muito baixo. Deste modo, utilizou-se o processo de moagem com esferas de vidro para obtenção do grau de dispersão adequado.

Foi desenvolvido um primário (nível I) com menos 20 % (p/p) de zinco e com 3 % (p/p) de polianilina.

A avaliação das propriedades anticorrosivas encontra-se descrita de seguida.

Nota: O padrão consiste no primário baseado na formulação da empresa (nível I) e o ensaio é relativo ao primário com a incorporação da polianilina.

Na figura 18 apresenta-se o diagrama de Bode, para o padrão e ensaio sem tinta de acabamento (I.1), antes da sua exposição à solução electrolítica e após 6 ciclos de AC-DC-AC.

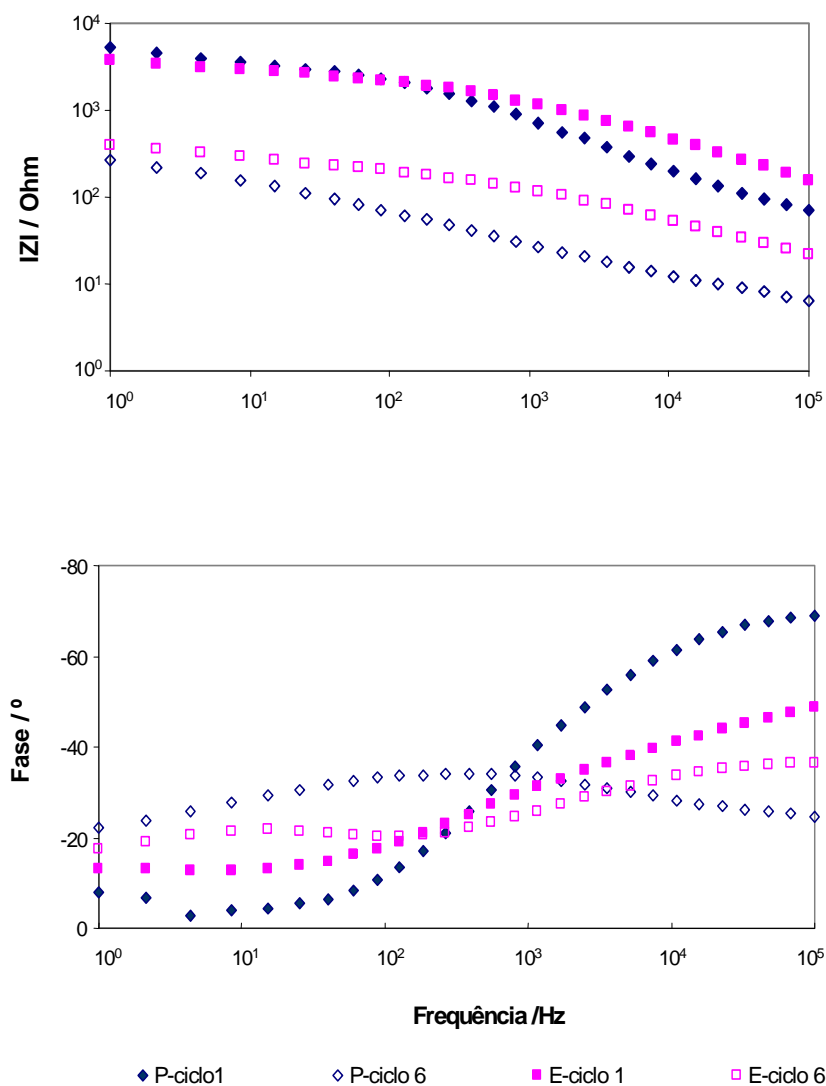


Figura 18 - Diagrama de Bode para os primários sem tinta de acabamento (padrão: P e ensaio com incorporação da polianilina: E) para um estado inicial (símbolos fechados) e após 6 ciclos AC-DC-AC (símbolos abertos).

Por análise da Figura 18 constatou-se que para um estado inicial o ensaio tem um desempenho semelhante ao padrão. No entanto, com as sucessivas degradações do revestimento (ao fim de 6 ciclos), o ensaio apresentou um módulo de impedância maior, ou seja, melhores propriedades anticorrosivas.

Nas Figuras 19 e 20 apresentam-se os diagramas de Nyquist, para o padrão e ensaio sem tinta de acabamento, após 1 e 6 ciclos AC-DC-AC, respectivamente.

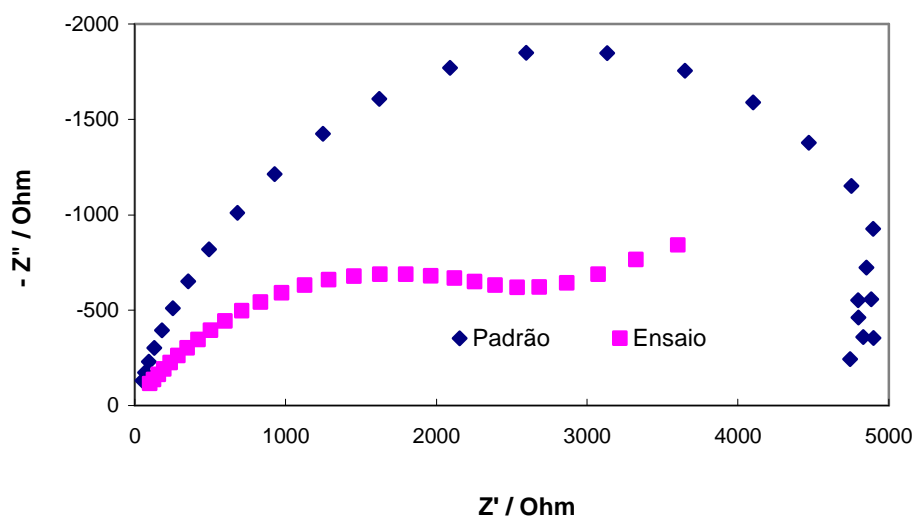


Figura 19 - Diagrama de Nyquist para o primário (padrão e ensaio) sem tinta de acabamento após 1 ciclo AC-DC-AC.

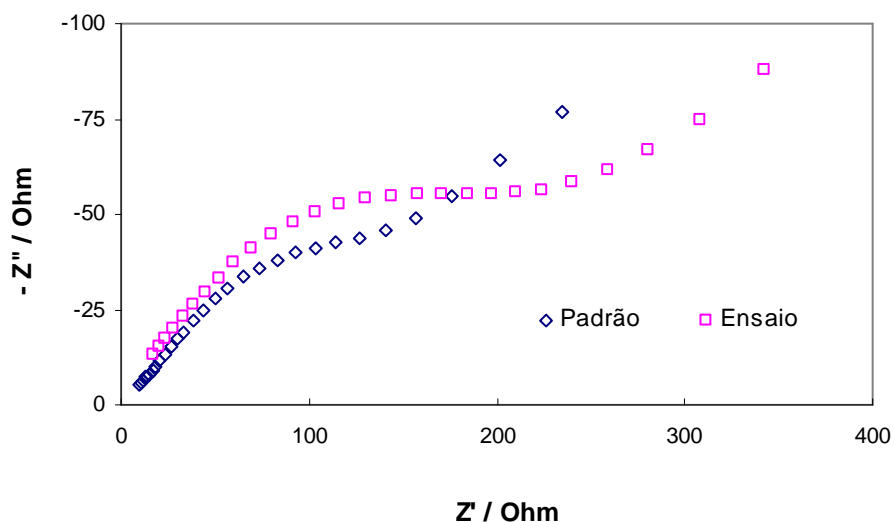


Figura 20 - Diagrama de Nyquist para o primário (padrão e ensaio) sem tinta de acabamento após 6 ciclos AC-DC-AC.

Por análise das Figuras 19 e 20 verificou-se que ao fim de 6 ciclos o ensaio tem um desempenho ligeiramente superior ao padrão.

Observando a Figura 20 verificou-se que o diâmetro do semi-circulo do ensaio é superior ao padrão (quanto maior é o diâmetro do semi-circulo mais resistente é o primário).

De seguida, apresenta-se a Figura 21 que representa a evolução da relaxação do potencial de circuito aberto após o processo de polarização catódica.

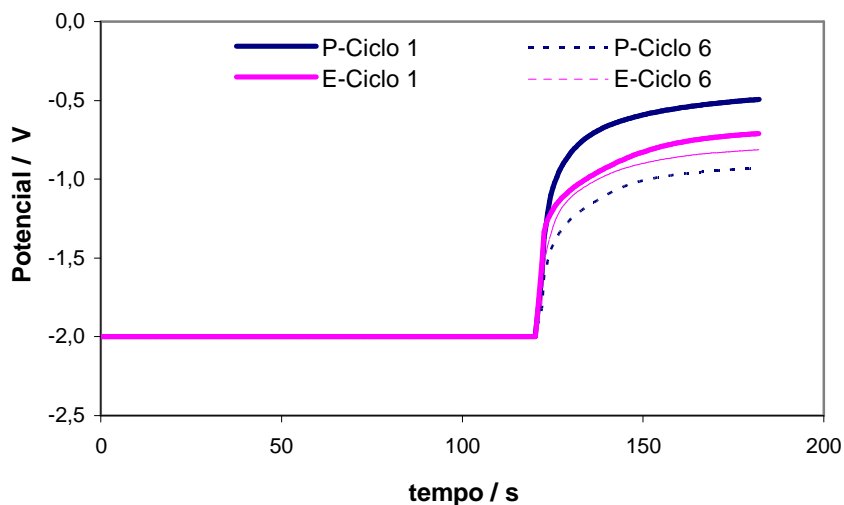


Figura 21 - Evolução do potencial de circuito aberto para os primários (padrão e ensaio) sem tinta de acabamento antes e após 6 ciclos AC-DC-AC.

Observando a Figura 21 apurou-se que ao fim de 6 ciclos o ensaio atinge um potencial mais elevado que o padrão, apresentando assim um desempenho superior.

Os valores das resistências e das capacitâncias, obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de EIS a um circuito eléctrico equivalente, são apresentados nas Figuras 22-25 para o padrão e ensaio em função do número de ciclos AC-DC-AC.

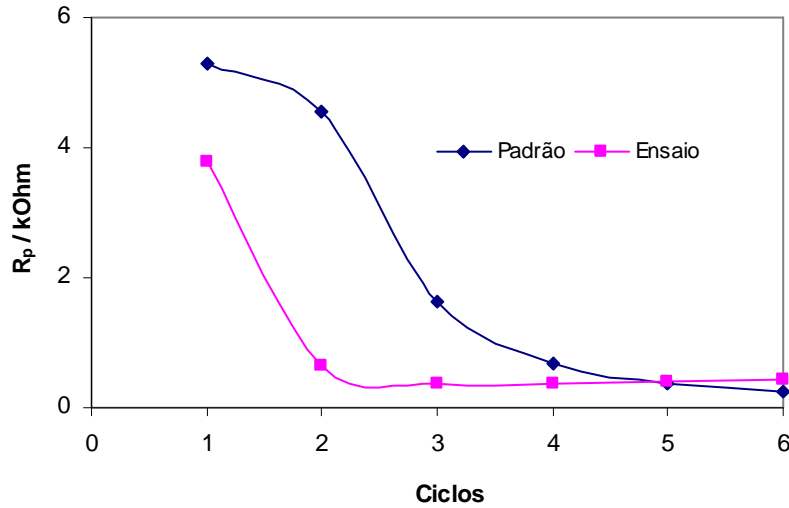


Figura 22 - Evolução de resistência à polarização (R_p) em função dos ciclos para os primários (padrão e ensaio) sem tinta de acabamento.

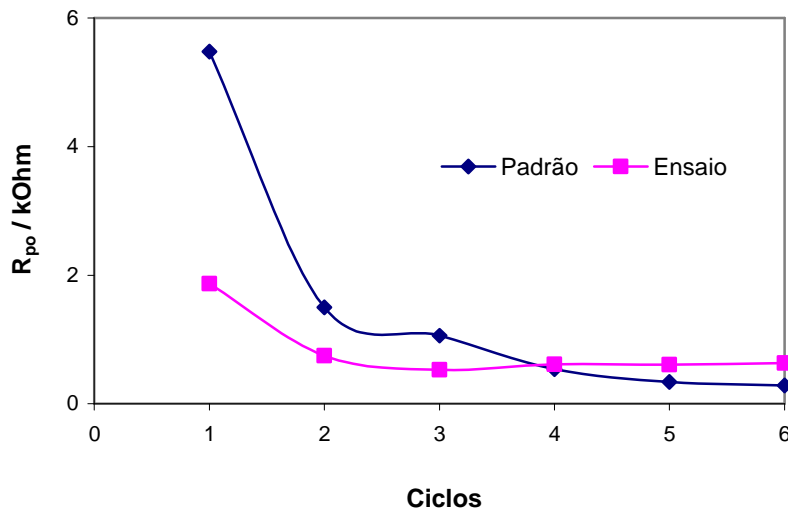


Figura 23 - Evolução de resistência à formação de poros no revestimento (R_{po}) em função dos ciclos para os primários (padrão e ensaio) sem tinta de acabamento.

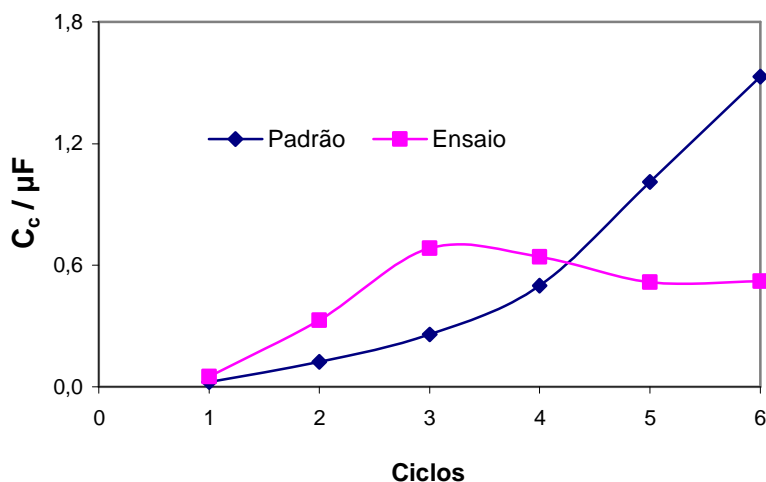


Figura 24 - Evolução da capacitância do revestimento (C_c) em função dos ciclos para os primários (padrão e ensaio) sem tinta de acabamento.

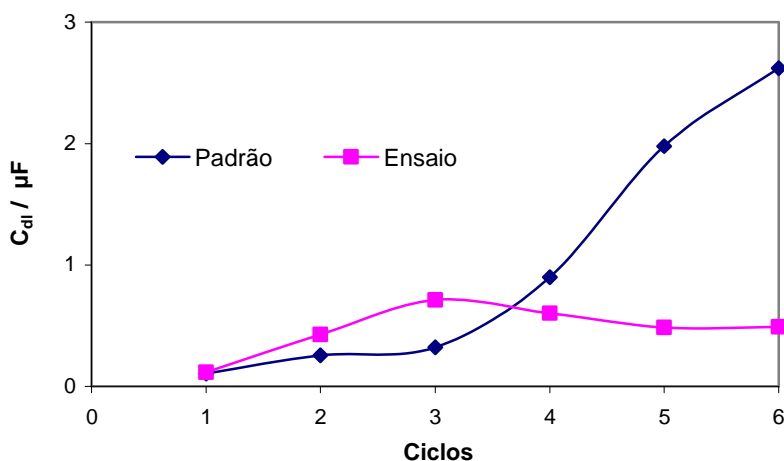


Figura 25 - Evolução da capacitância de dupla camada (C_{dl}) em função dos ciclos para os primários (padrão e ensaio) sem tinta de acabamento.

Analisando as figuras anteriores constata-se que inicialmente o padrão apresenta melhores propriedades anticorrosivas mas a partir do quarto ciclo o ensaio tem um desempenho superior.

A resistência à formação de poros e à degradação do revestimento (R_{po}) apresenta valores mais elevados para o padrão (até ao quarto ciclo), mas posteriormente o ensaio apresenta valores ligeiramente superiores. Por outro lado, até ao quarto ciclo, a capacitância do revestimento (C_c) padrão apresenta valores mais baixos, uma vez que sendo mais resistente à formação de poros dificulta a passagem do electrólito até à interface metal/primário. No entanto, a partir deste ciclo o ensaio apresenta uma menor capacitância do revestimento.

Além disso, verifica-se que a partir do quarto ciclo o ensaio corresponde a uma interface metal/primário mais estável, isto é, com valores mais altos de R_p e valores mais baixos de C_{dl} .

Na Figura 26 apresenta-se o diagrama de Bode, para o padrão e ensaio com tinta de acabamento, após 6 ciclos de AC-DC-AC e após corte em X (b) e novo ciclo de AC-DC-AC.

Relativamente aos valores das resistências e das capacitâncias, obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de EIS a um circuito eléctrico equivalente, não houve grandes oscilações ao longo dos 6 ciclos uma vez que o revestimento ainda estava intacto. (anexo 2.3).

Para acelerar a degradação dos revestimentos, uma vez que a qualidade do revestimento era muito elevada, fez-se um corte no revestimento e procedeu-se a um novo ciclo. Verificou-se como se pode observar na Figura 26 que este corte facilitou a entrada do electrólito na película e permitiu avaliar qual o revestimento mais resistente.

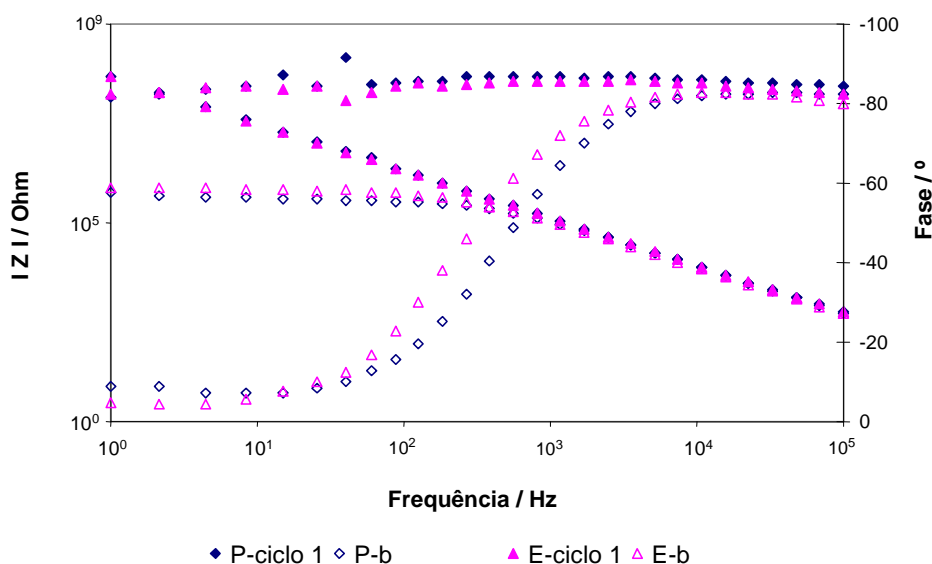


Figura 26 - Diagrama de Bode para os primários com tinta de acabamento (padrão: P e ensaio com incorporação da polianilina: E), após 1 ciclo (símbolos fechados) e após 6 ciclos AC-DC-AC e corte (b) e novo ciclo de AC-DC-AC (símbolos abertos).

Com base na Figura 26 verificou-se que o módulo de impedância do ensaio é semelhante ao padrão. No entanto, analisando a Figura 27 (diagrama de Nyquist) constatou-se que o ensaio tem um desempenho superior ao padrão (o diâmetro do semi-círculo do ensaio é superior ao padrão).

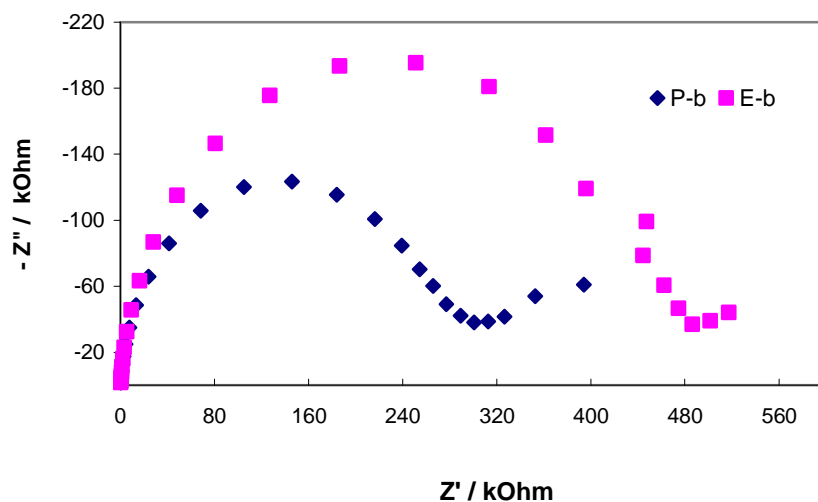


Figura 27 - Diagrama de Nyquist para os primários com tinta de acabamento (padrão: P e ensaio com incorporação da polianilina: E), após corte (b) e novo ciclo de AC-DC-AC.

De seguida, apresenta-se a Figura 28 que representa a evolução da relaxação do potencial de circuito aberto após o processo de polarização catódica.

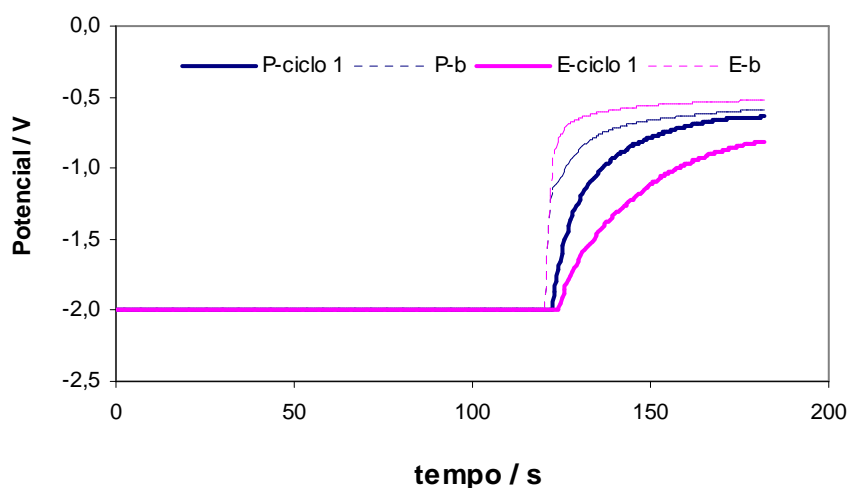


Figura 28 - Evolução do potencial de circuito aberto para os primários (padrão e ensaio) com tinta de acabamento (I.2) após 1 ciclo AC-DC-AC e após corte (b) e novo ciclo AC-DC-AC.

Observando a figura 28 constatou-se que, após o corte, o ensaio apresentou um melhor desempenho em termos de protecção anticorrosiva visto que o novo estado de equilíbrio está mais afastado do potencial da reacção catódica. No entanto, antes de se proceder ao corte

verificou-se, ver Figura 28 (ciclo 1), que o tempo de relaxação não foi o suficiente para atingir o novo estado de equilíbrio. Após o corte ocorre a reacção catódica (recuperação instantânea até -1 V) e o potencial de equilíbrio estabelece-se mais rapidamente uma vez que a reorganização da dupla camada é mais rápida. Deste modo, sem o corte é difícil ver o novo estado de equilíbrio mas acredita-se que o potencial de equilíbrio do ensaio seria superior ao padrão.

Por fim, fazendo uma análise comparativa das técnicas utilizadas, e sabendo que cada ciclo AC-DC-AC demora cerca de 5 a 10 minutos, apurou-se que a técnica AC-DC-AC é mais expedita (menos de 24 horas) do que a técnica de nevoeiro salino (1semana a 1 mês).

5 Conclusões

A presente tese teve dois objectivos fundamentais: aprofundar a técnica de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), método AC-DC-AC e desenvolver um primário com menor conteúdo em zinco, e assim com menor custo e menor impacto ambiental, recorrendo para isso a polímeros condutores.

Foram seleccionados três primários com diferentes conteúdos em zinco na película seca: primário epóxido de alto conteúdo em zinco (92,2 % p/p - nível I), primário epóxido rico em zinco (80,5 % p/p - nível II) e o primário epóxido com menor conteúdo em zinco (67,6 % p/p - nível III) conforme especificado na norma SSPC número 20. Para cada primário produziu-se uma formulação padrão.

A avaliação das propriedades anticorrosivas foi realizada recorrendo a ensaios de envelhecimento acelerado (nevoeiro salino) e à técnica de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), método AC-DC-AC. Esta técnica permitiu avaliar correctamente e de uma forma expedita (menos de 24 h) as propriedades anticorrosivas dos revestimentos em comparação com a técnica de nevoeiro salino.

Comparando os resultados obtidos dos três primários estudados (formulações padrão) verificou-se que o nível I, primário com maior conteúdo em zinco, apresenta o melhor desempenho em termos de propriedades anticorrosivas.

Um novo primário foi desenvolvido recorrendo a uma resina baseada na polianilina (*Emeraldine salt Long chain, grafted to Lignin*). Este primário foi produzido com menos 20 % (p/p) de zinco e com 3 % (p/p) de polianilina. Os resultados obtidos, segundo a técnica AC-DC-AC, indicam que a formulação do primário com a incorporação da polianilina apresenta um desempenho ligeiramente superior ao de referência em termos de propriedades anticorrosivas, o que só por si é um resultado bastante promissor.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

A presente tese teve dois objectivos fundamentais: aprofundar a técnica recente de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), método AC-DC-AC e desenvolver um primário com menor conteúdo em zinco, e assim com menor custo e menor impacto ambiental, recorrendo a resinas condutoras eléctricas.

Relativamente ao primeiro objectivo, técnica AC-DC-AC, este foi de certo modo atingido. Já no que se refere ao desenvolvimento do primário, será necessário continuar a trabalhar neste objectivo.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Para a realização desta tese foi necessário adquirir um acessório mais específico para o espectrómetro de impedância. Para além disso tornou-se necessário adquirir também um software de aquisição e tratamento dos resultados. É de referir que a chegada do acessório bem como do software foi algo tardia, mas não comprometeu a execução do trabalho.

Quanto à utilização do software é de mencionar que este não é muito intuitivo e deste modo foi necessário proceder a uma aprendizagem intensa.

Como trabalho futuro sugere-se a optimização duma formulação com menor conteúdo em zinco. Por outro lado, seria vantajoso estudar outro tipo de polímeros condutores.

6.3 Apreciação final

O trabalho desenvolvido, a nível da incorporação da polianilina, parece bastante promissor uma vez que, de acordo com a técnica AC-DC-AC, melhora o desempenho dos revestimentos em termos de protecção anticorrosiva.

A técnica AC-DC-AC consegue avaliar a qualidade de um revestimento poroso num curto período de tempo (menos de 24 horas). É de apontar que quando o revestimento é pouco poroso é necessário proceder a um corte para acelerar o processo. Deste modo, a implementação desta técnica na empresa seria uma mais valia visto que não requer um investimento elevado.

7 Referências

- [1]-Gentil, Vicente, *Corrosão*, 4ªEdição, Livros Técnicos e Científicos Editora, 2003;
- [2]-Manual de protecção anticorrosiva CIN, S.A;
- [3]-Portugal. Ministério Nacional de Investigação Industrial, *Manual de protecção do ferro e aço por pintura*, Lisboa : Instituto Nacional de Investigação Industrial, 1975;
- [4]-A symposium by ASTM Committee Bal Harbour 1983, *Laboratory Corrosion Tests and Standards* / Haynes Baboian;
- [5]- Trethewey, Kenneth R., Chamberlain, John, *Corrosion for science and engineering*, 2nd edition, Harlow: Longman, 1998;
- [6]-Stansbury, E. E., Buchanan, R. A., *Fundamentals of electrochemical corrosion*, Materials Park, Ohio: ASM International, 2000;
- [7]-Mazza, Bruno, *Secondo Corso di aggiornamento Sulla Protezione Catódica*, Milano : Clup, 1984;
- [8]-Ribeiro, Fernando, *Protecção Catódica*, Seminário L.E.E.C., Dezembro de 2002;
- [9]-García, S.J. and 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(2006) 273-281;
- [10] - <http://www.wikipedia.org> , consultado em Setembro de 2007;
- [11] - <http://www.fem.unicamp.br>, consultado em Setembro de 2007;
- [12] - <http://ccmm.fc.ul.pt/vnunes/ensino/corrosao.pdf>, consultado em Outubro de 2007;
- [13] - [http://www.cetec.br/eventos/Capitulo4\(2002\).pdf](http://www.cetec.br/eventos/Capitulo4(2002).pdf); consultado em Outubro de 2007;
- [14]-Bosich, Joseph F., *Prévention De La Corrosion*, 2ème ed , Entreprise Moderne d'Édition-Tchnique et Documentation, 1977 ;
- [15] - <http://polimeros.no.sapo.pt/poconduct.htm>; consultado em Setembro de 2007 ;
- [16]-http://www.cq.ufam.edu.br/cd_24_05/polimeros%20condutores.htm; consultado em Setembro de 2007;
- [17]-<http://www.cce.ufes.br/pgqui/seminarios/polimeros.pdf>; consultado em Setembro de 2007;

- [18]-http://portal.mec.gov.br/seb/arquivos/pdf/EnsMed/expensquim_vol4.pdf, consultado em Outubro de 2007;
- [19]-<http://www.materia.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos/artigo10077/index.html>, consultado em Setembro de 2007;
- [20] -Mengoli, G., Munari, M., Bianco, P., Musiani, M., J. Appl. Polymer Sci. 26 (1982) 4247;
- [21]-Kraljic, M., Mandic, Z., Duic, L.J., Corrosion Science 45 (2003) 181-198;
- [22]-Santos Jr., J.R., Mattoso, L.H.C., Motheo, A.J., Electrochim. Acta 43 (1998) 309;
- [23]-Wessling, B., Posdorfer, J., Electrochim. Acta 44 (1999) 2139;
- [24]-Kinlen, P.J., Menon, V., Ding, Y., J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3690;
- [25]-Saravanan, K., Sathiyarayanan, S., Muralidharan, S., Azim, S.Syed, Venkatachari, G., Prog. Org. Coat. 59 (2007) 160-167;
- [26]-Wessling, B., Adv. Mater. 6 (1994) 226 ;
- [27] -A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsen, S. Ylassari, Synth. Met. 85 (1997)1333;
- [28] -Wessling, B., Synth. Met. 85 (1997) 1313;
- [29]- MacDiarmid, A.G., Ahmad, N., US Patent 5 645 890 (8 Julho, 1997);
- [30]-Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., Venkatacharin, G., Trivedi, D.C., Prog. Org. Coat. 53 (2005) 297;
- [31] -Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., G. Venkatacharin, G., Prog. Org. Coat. 55 (2006) 5;
- [32]-Syed Azim, S. Syed ,Sathiyarayanan, S., Venkatacharin, G., Trivedi, D.C., Prog. Org. Coat. 56 (2006) 154;
- [33]-Mc Andrew, T.P., TRIP 5 (1997) 7;
- [34]- Hollaender, J., Schiller, C.A., Strunz, W., Food Addit. Contam. 14 (6-7) (1999)617;
- [35]-Agarwal, P.; Crisalle, O. D.; Orazem, M. E. *Application of measurement models to impedance spectroscopy: II Determination of the stochastic contribution to the error structure. J. Electrochem. Soc.*, v. 142, n. 12, p. 4149-4158, 1995;
- [36] -Brett, A. M. O., Brett, C. M. A. *Electroquímica, princípios, métodos e aplicações*. Coimbra: Almedina, p.471, 1996;
- [37] -Dorf, R. C., Bishop, R. H., *Sistemas de controle modernos*, Rio de Janeiro: LTC, p.659,2001;

- [38]- Macdonald, D. D., Sikora, E., Engelhardt, G, *Characterizing electrochemical systems in the frequency domain*, *Electrochim. Acta*, v. 43, p. 87-107, 1998;
- [39]-Rodríguez, M.T, *Formulación Y Evaluación De Imprimaciones Epoxis Anticorrosivos, Curables A Temperatura Ambiente*, Tesis Doctoral, Outubro de 2004;
- [40]-Loveday, D., Peterson,P., Rodgers, B., *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, JCT Coatings Tech, p.46-52,2004;
- [41]-Loveday, D., Peterson,P., Rodgers, B., *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 2: Application of EIS to Coatings*, JCT Coatings Tech, p.88-93,2004;
- [42]-Loveday, D., Peterson,P., Rodgers, B., *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 3: Protocols for Testing Coatings with EIS*, JCT Coatings Tech, p.46-52,2004;
- [43]- Viswanathan,T.,*Catalytic effects of transition metal ions in the synthesis of Polyaniline Grafted Lignosulfonic Acid*, P6916900-1, 2005.

Anexo 1 Manual de Utilização do Software

A estação electroquímica permite realizar diversos métodos electroquímicos, nomeadamente:

- ◇ Espectroscopia de impedância;
- ◇ Curvas de polarização.

Realização do Método AC-DC-AC (Surface Stability Test - SST (stress method)).

1. Ligar o espectrómetro de impedância (deixar na posição “stop”);
2. Esperar 1 minuto para calibração do aparelho;
3. Aceder ao software (programa “Thales”) no computador;
4. Clicar no menu EXE;
5. Execute application > Open application > Colt.rtm > Load;
6. Clicar no menu COLT (método AC-DC-DC);
7. Ligar a posição “Go” no espectrómetro de impedância;
8. No final da realização do ensaio, uma mensagem aparece no ecran a avisar o término do ensaio.

Guardar os Ficheiros:

• Ensaio de Impedância inicial e final:

1. Aceder ao SIM;
2. Measure Data > Load/save and browse for measured spectra;
3. Spectra (open);
4. Ficheiro **ism** realizado > Load;
5. Plot diagram > Select diagram;
6. Export ASCII list > Data list > copy list to clipboard;
7. Export ASCII list > Data list > pass list to editor;
8. Text List (create list) > yes
9. ZEDIT > File > Export as
10. Atribuir nome ao ficheiro e escolher o directório onde é desejado gravar;
11. Premir a tecla ESC e abandonar o SIM.

• Curva de polarização:

1. Aceder ao Pol;
2. File operations ➤ Pvimeasures (open);
3. Ficheiro isw realizado ➤ Load;
4. Display diagram;
5. Export ASCII list ➤ Data list ➤ copy list to clipboard;
6. Export ASCII list ➤ Data list ➤ pass list to editor;
7. Text List (create list) ➤ yes
8. ZEDIT ➤ File ➤ Export as
9. Atribuir nome ao ficheiro e escolher o directório onde é desejado gravar;
10. Premir a tecla ESC e abandonar o Pol.

Desligar o espectrómetro de impedância (deixar na posição “Stop”).

Anexo 2 EIS / AC-DC-AC

2.1 Diagramas de Nyquist para a gama de frequências 10^{-3} a 10^5 Hz.

Os diagramas de Nyquist de um sistema metal/revestimento apresentam um comportamento típico dependendo do estado do revestimento. Se o revestimento estiver intacto, no diagrama de Nyquist denota-se um comportamento capacitivo, isto é, aparece uma recta quase vertical (declive próximo de 1 no diagrama de Bode). No entanto, à medida que o electrólito atravessa a película de tinta o aspecto assemelha-se a um semicírculo. Com o aumento do período de exposição inicia-se a corrosão da interface metal/revestimento, sendo necessário aumentar a gama de frequência para analisar o espectro a frequências mais baixas. Neste caso, o diagrama de Nyquist aparece sob a forma de dois semicírculos ou um semicírculo seguido de uma recta com declive aproximadamente 1 (dependendo da natureza do processo, isto é, o processo pode ou não ser controlado por fenómenos difusionais).

De seguida, encontram-se os resultados de ensaios de impedância após degradação dos revestimentos.

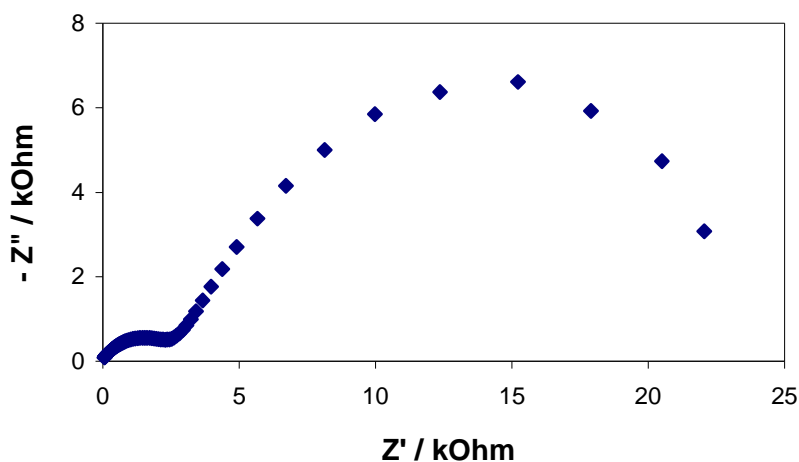


Figura I - Diagrama de Nyquist para o primário Nível I sem tinta de acabamento após 6 ciclos de AC-DC-AC.

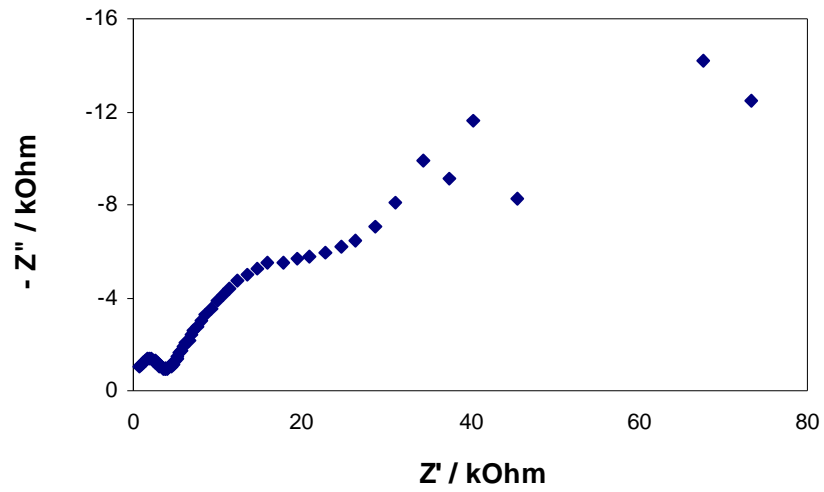


Figura II - Diagrama de Nyquist para o primário Nível I com tinta de acabamento após 18 ciclos de AC-DC-AC, corte e novo ciclo.

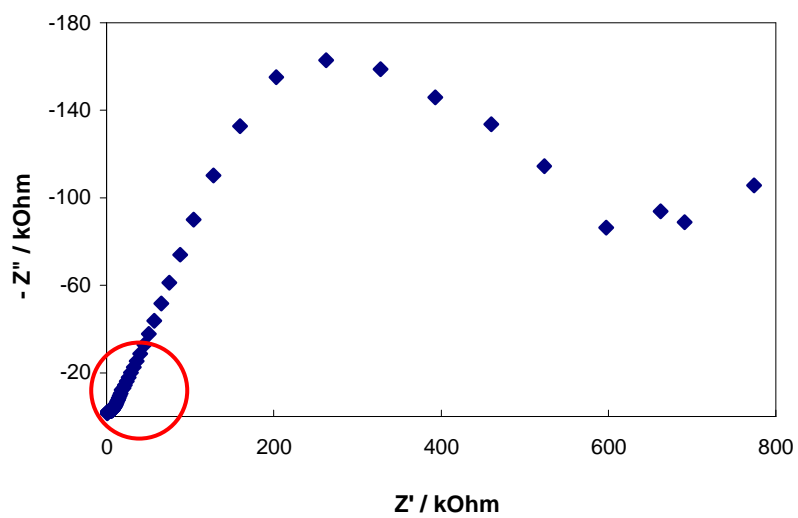


Figura III - Diagrama de Nyquist para o primário Nível II com tinta de acabamento após 18 ciclos de AC-DC-AC, corte e novo ciclo.

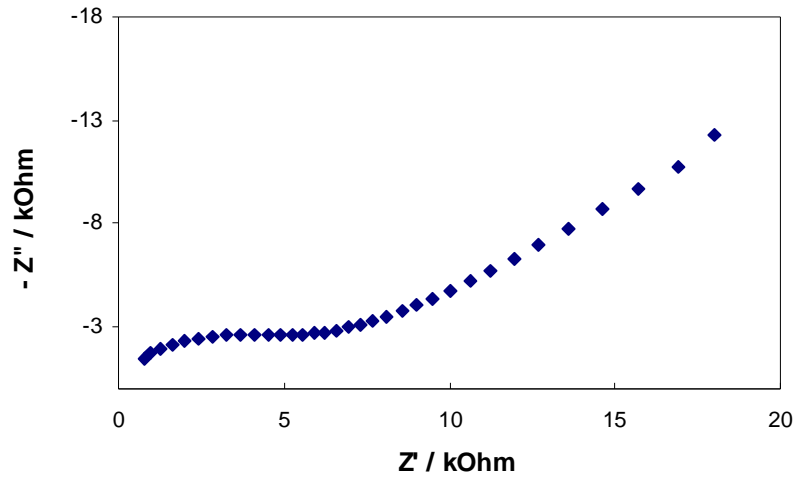


Figura IV - Ampliação da zona assinalada da figura anterior.

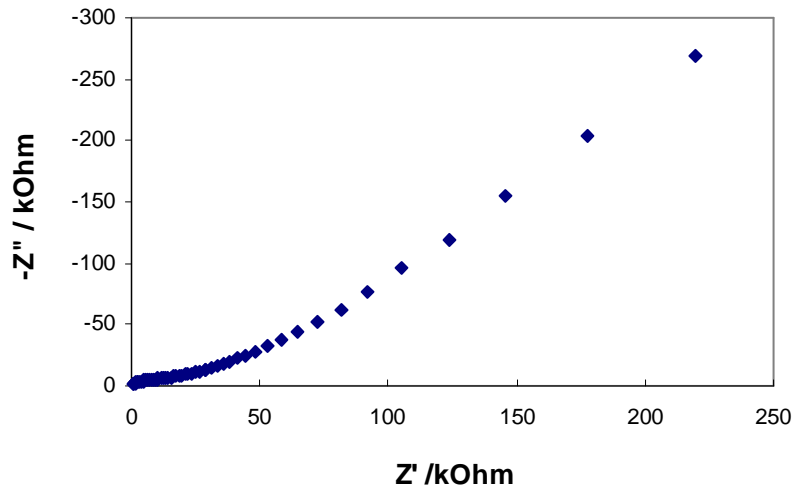


Figura V - Diagrama de Nyquist para o primário Nível III com tinta de acabamento após 18 ciclos de AC-DC-AC, corte e novo ciclo.

2.2 Diagramas de Bode / Nyquist

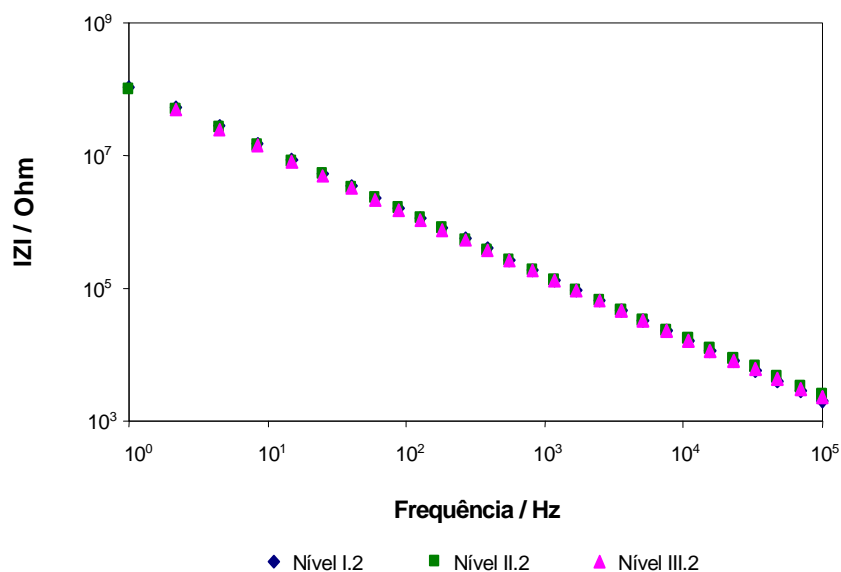


Figura VI - Diagrama de Bode (módulo de impedância vs frequência) para os primários com tinta de acabamento após 18 ciclos de AC-DC-AC.

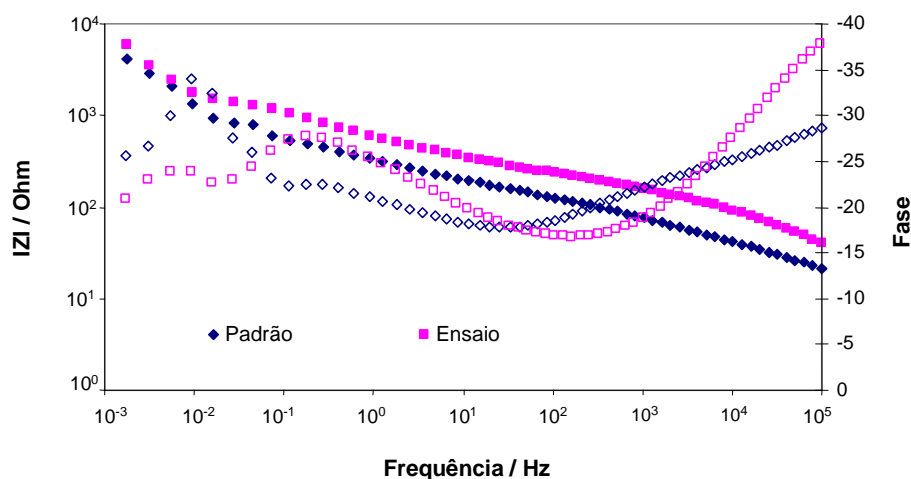


Figura VII - Diagrama de Bode para os primários sem tinta de acabamento (padrão: P e ensaio com incorporação da polianilina: E) após 6 ciclos AC-DC-AC.

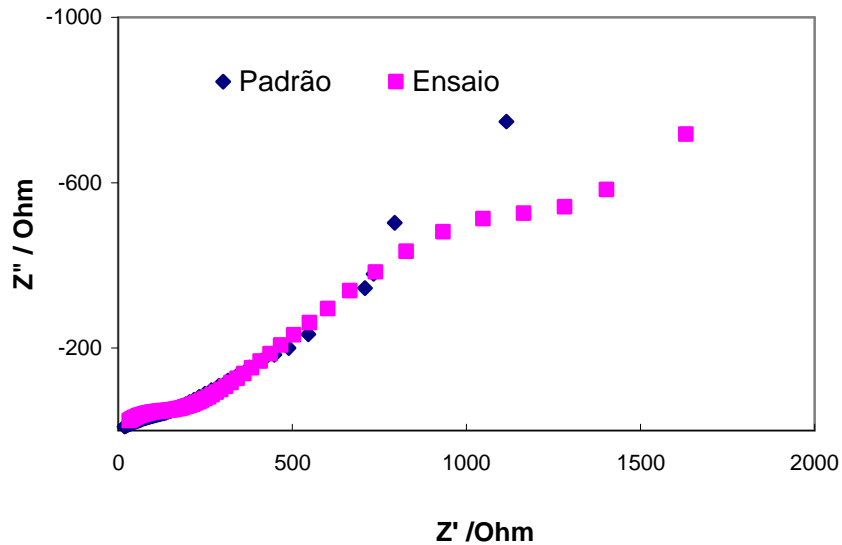


Figura VIII - Diagrama de Nyquist para os primários sem tinta de acabamento (padrão: P e ensaio com incorporação da polianilina: E) após 6 ciclos AC-DC-AC.

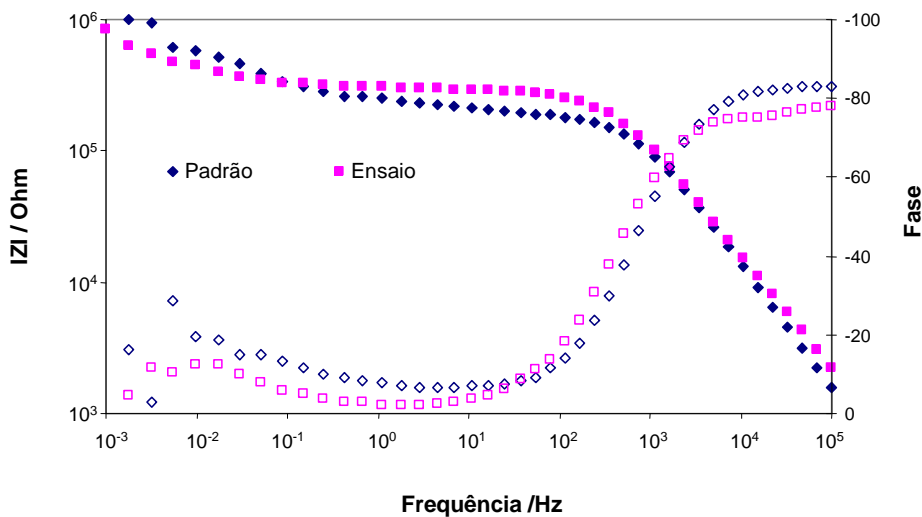


Figura IX - Diagrama de Bode para os primários com tinta de acabamento (padrão: P e ensaio com incorporação da polianilina: E), após corte (b) e novo ciclo de AC-DC-AC.

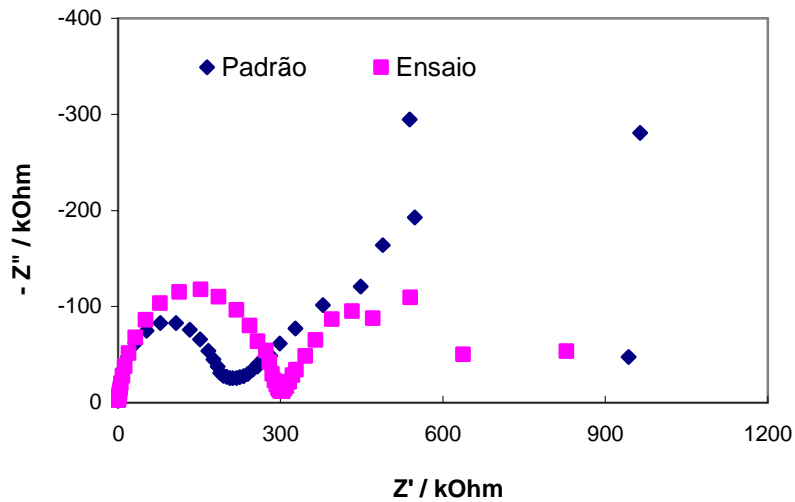


Figura X - Diagrama de Nyquist para os primários com tinta de acabamento (padrão: P e ensaio com incorporação da polianilina: E), após corte (b) e novo ciclo de AC-DC-AC.

2.3 Gráficos resultantes do ajuste ao modelo

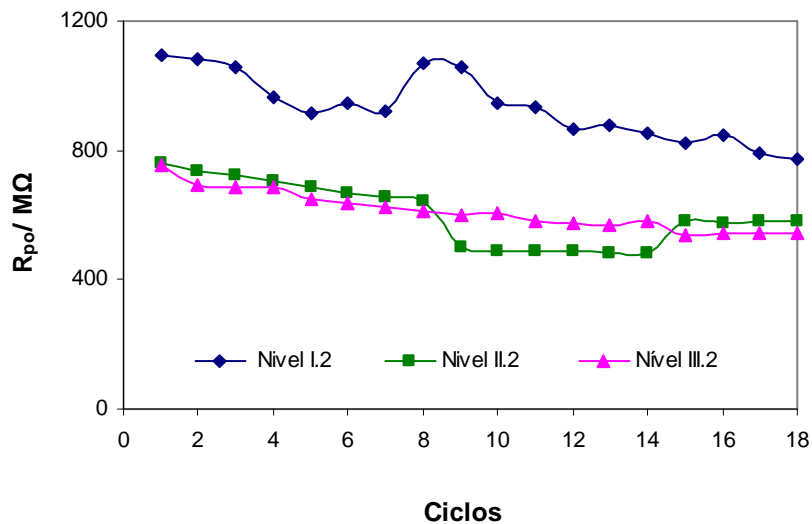


Figura XI - Evolução da resistência à formação de poros no revestimento (R_{po}) em função do número de ciclos para os diferentes primários com tinta de acabamento.

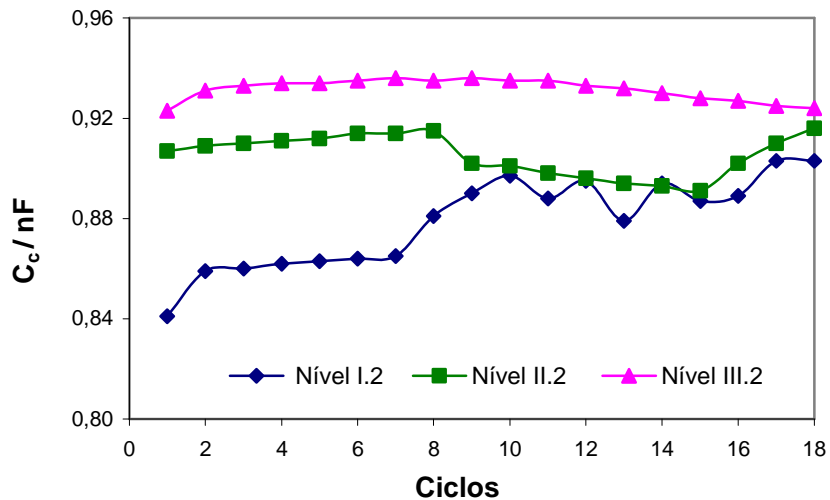


Figura XII - Evolução da capacitância do revestimento (C_c) em função do número de ciclos para os diferentes primários com tinta de acabamento.

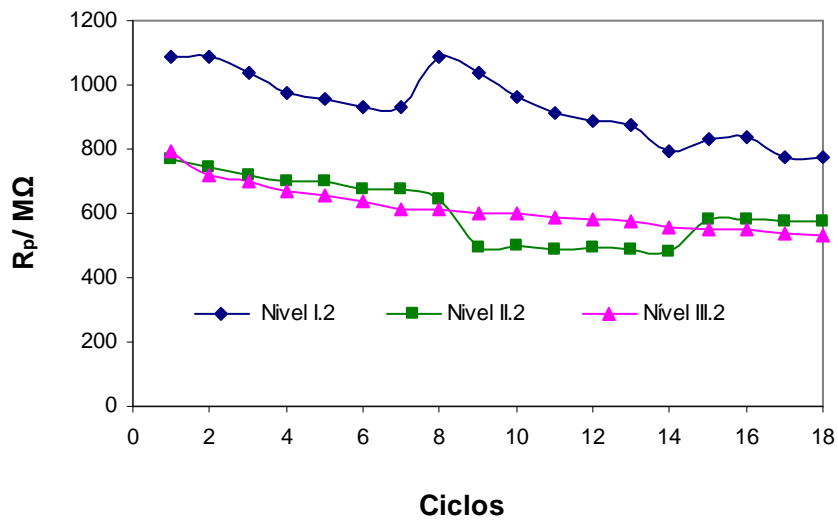


Figura XIII - Evolução da resistência à polarização (R_p) em função do número de ciclos para os diferentes primários com tinta de acabamento.

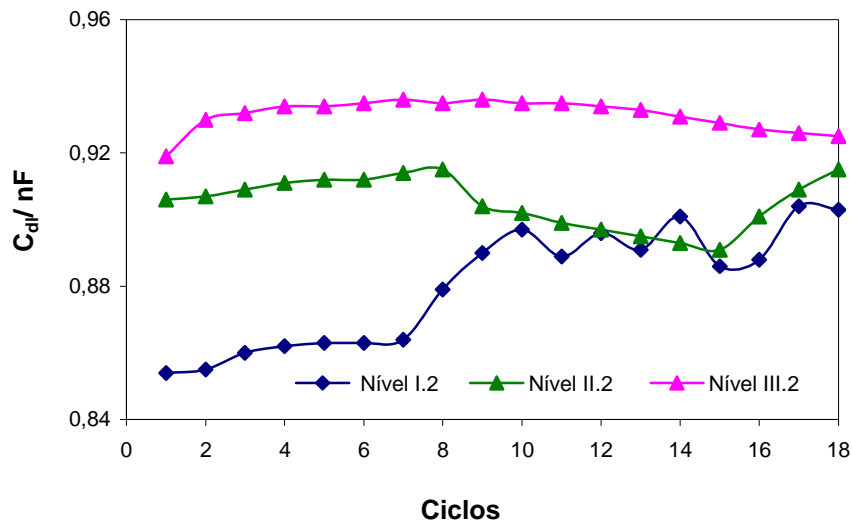


Figura XIV - Evolução da capacitância de dupla camada (C_{dl}) em função do número de ciclos para os diferentes primários com tinta de acabamento.

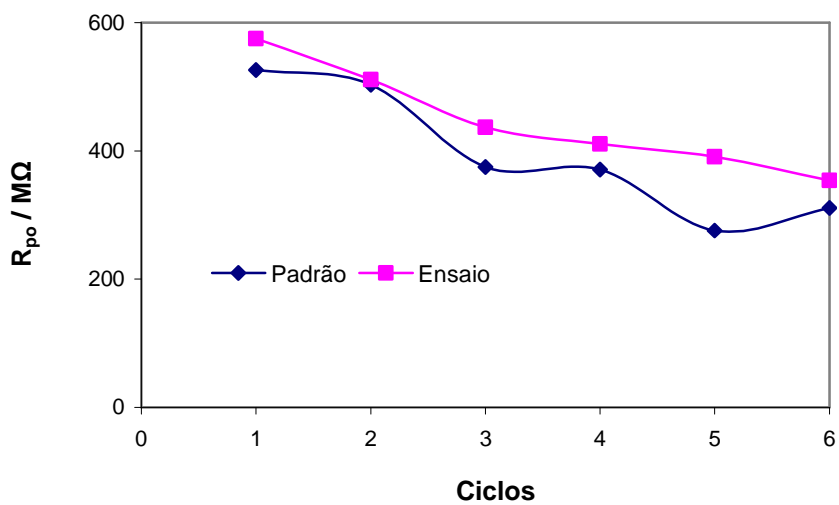


Figura XV - Evolução da resistência à formação de poros no revestimento (R_{po}) em função dos ciclos para os primários (padrão e ensaio) com tinta de acabamento.

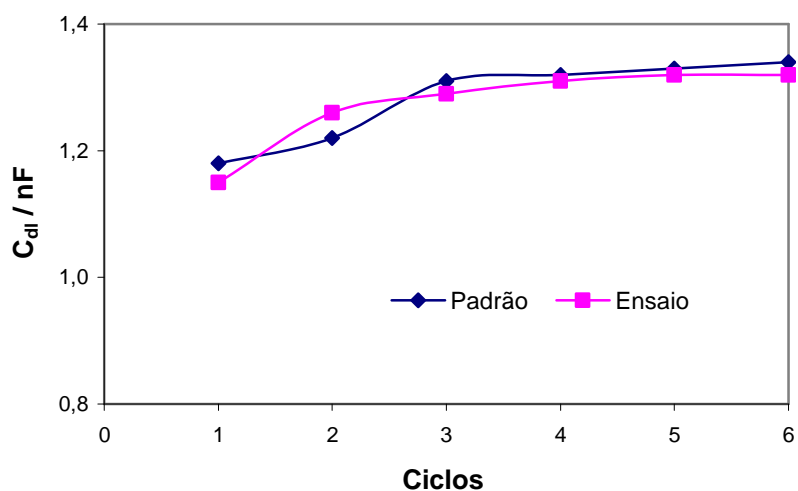


Figura XVI - Evolução da capacitância de dupla camada (C_{dl}) em função dos ciclos para os primários (padrão e ensaio) com tinta de acabamento.

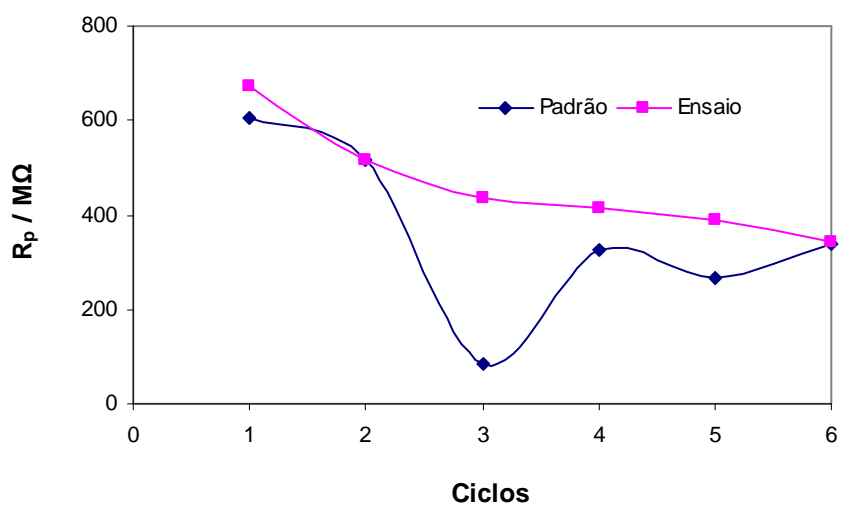


Figura XVII - Evolução da resistência à polarização (R_p) em função dos ciclos para os primários (padrão e ensaio) com tinta de acabamento.

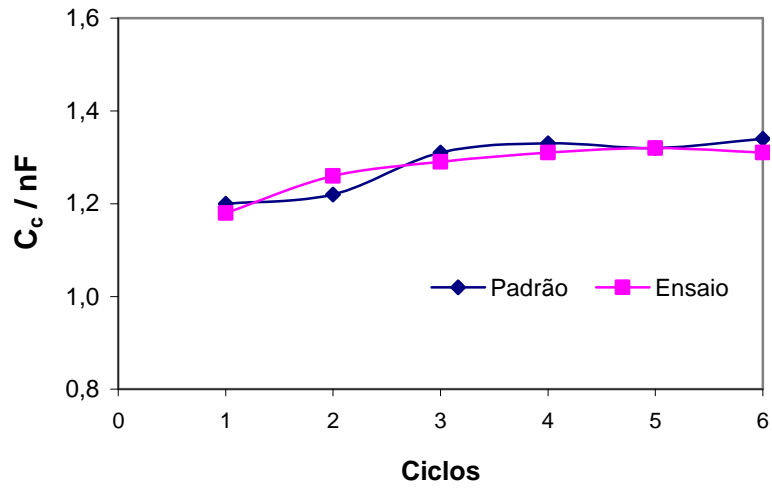


Figura XVIII - Evolução da capacitância do revestimento (C_c) em função dos ciclos para os primários (padrão e ensaio) com tinta de acabamento.