

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Uso do Método de Impedância Electroquímica e de Ensaios de Envelhecimento Acelerado para a Avaliação do Comportamento de Revestimentos à Corrosão

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Marinho Manuel Costa Santos



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na empresa: Eng. Avelino Sousa

Julho de 2009

Agradecimentos

Para a realização desta tese contribuíram muitas pessoas, às quais quero expressar o meu agradecimento.

As minhas primeiras palavras de agradecimento vão, como não poderia deixar de ser, para os orientadores. Quero agradecer ao Professor Adélio Mendes pela sua orientação e disponibilidade que demonstrou ao longo deste projecto. Quero também expressar o meu agradecimento ao Engenheiro Avelino Sousa (CIN) pela sua orientação e disponibilidade.

À Doutora Etelvina Veludo (CIN) pelo apoio e simpatia que demonstrou ao longo do estágio e pela rapidez que demonstrou na resolução de algumas questões.

Ao Engenheiro Nogueira (CIN) pela sua simpatia e pelas dicas preciosas que foi dando ao longo do projecto.

Ao Fernando Carvalho (CIN) por tudo o que me ensinou.

À Diana Dias que foi uma colega de trabalho espectacular e que facilitou, e muito, a minha integração na empresa CIN.

A todos os funcionários da CIN, sem excepção, aqui fica o meu agradecimento pela forma acolhedora como me receberam.

Aos meus pais que me auxiliaram e incentivaram nos momentos mais difíceis.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia pela forma como me acolheram e pelo auxílio prestado.

Agradeço à Vera Gonçalves as dúvidas que me esclareceu e a explicação que concedeu acerca do funcionamento do software.

Ao Professor José Carlos Fonseca pelos esclarecimentos que prestou e pela enorme disponibilidade demonstrada.

A todos, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, aqui fica o meu agradecimento.

Resumo

A corrosão de metais conduz a uma diminuição significativa da sua função, sendo por isso necessária a utilização de revestimentos por pintura para os proteger contra a corrosão.

O comportamento e durabilidade de um revestimento por pintura é difícil de ser estimado, pois este é afectado por diversos factores. Foram desenvolvidas normas para quantificar este comportamento tanto em condições de exposição natural como através de testes de laboratório acelerados. No entanto, não existe uma relação directa entre esta quantificação e o desempenho dos revestimentos por pintura quando submetidos a condições de exposição natural diferentes das normalizadas. Por outro lado, os ensaios normalizados de exposição natural são muito demorados e os métodos de envelhecimento acelerado, embora mais rápidos, continuam a ser demorados, sendo normalmente necessárias algumas semanas de envelhecimento.

Recentemente foi proposto um novo método de envelhecimento e quantificação do desempenho de revestimentos por pintura à corrosão de metais, baseado na impedância electroquímica. Este método tem a grande vantagem de produzir resultados ao fim de poucas horas de ensaio.

O objectivo da presente tese é provocar o envelhecimento acelerado usando o novo método electroquímico, designado de método AC-DC-AC, e comparar com o envelhecimento produzido através dos métodos de nevoeiro salino e prohesion (normas ISO 9227 e ASTM G85 A5, respectivamente), fazendo a caracterização de todas as amostras ao longo do tempo visualmente e por espectroscopia de impedância electroquímica (EIS). Esta comparação permitirá conhecer melhor o novo método electroquímico.

Foram seleccionados quatro primários de acordo com o seu veículo fixo e de acordo com a sua pigmentação anticorrosiva. Assim, os primários escolhidos foram: um primário aquoso formulado à base de resinas epoxídicas (Primário 1), um primário de base solvente formulado com resinas alquídicas modificadas (Primário 2) e um primário epoxídico de base solvente (Primário 3). Estes primários têm como pigmento anticorrosivo fosfato de zinco. Como Primário 4 foi seleccionado um primário epoxídico de base solvente tendo como pigmento anticorrosivo predominantemente alumínio.

Concluiu-se que, apesar de não se ter encontrado uma correlação nítida entre o novo método electroquímico e os métodos convencionais, o método AC-DC-AC correlaciona bem com o comportamento conhecido para os primários seleccionados.

Palavras-chave (Tema): Revestimentos por pintura, Corrosão, Nevoeiro Salino e Prohesion, EIS, Método AC-DC-AC

Abstract

The corrosion of metals leads to a significant decrease of its function and therefore the use of paint coatings to protect the metal against corrosion is required.

The performance and durability of a paint coating is very difficult to estimate because it is affected by several factors. Standards were developed to quantify this behavior both in conditions of natural exposure as through accelerated laboratory tests. However there is no direct relationship between these measurements and the performance of paint films when subjected to conditions of natural exposure different from the standards. Furthermore, standardized tests of natural exposure are very lengthy and methods of accelerated weathering, although faster, are still very long and usually require several weeks of weathering.

Recently was proposed a new method for accelerated weathering and quantification of the performance of paint coatings in prevention of corrosion of metals based on electrochemical impedance. This method has the great advantage of producing results after only a few hours of testing.

The objective of this thesis is to cause accelerated weathering using a new electrochemical method, known as AC-DC-AC method, and compare the results with the accelerated weathering produced by salt fog spray and prohesion (standards ISO 9227 and ASTM G85 A5, respectively), characterizing all samples over time visually and by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). This comparison will allow knowing better this new electrochemical method.

Four primers were selected according to their binder and anticorrosive pigments. Thus, the chosen primers were: an aqueous primer based on epoxy resins (Primer 1), a solvent based primer formulated with alkyd modified resins (Primer 2) and a solvent based epoxy primer (Primer 3). These primers all have zinc phosphate as anticorrosive pigment. As Primer 4 was selected a solvent based epoxy primer having as anticorrosive pigment predominantly aluminum.

It was concluded that, despite not having found a clear correlation between the new electrochemical method and conventional methods, the method AC-DC-AC correlates well with the known behavior of the selected primers.

Keywords: Paint coatings, Corrosion, Salt Fog Spray and Prohesion, EIS, AC-DC-AC Method

Índice

Índice	i
Notação e Glossário	iii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.1.1 Corrosão	1
1.1.2 Revestimentos anticorrosivos	2
1.1.3 Métodos de envelhecimento acelerado	2
1.1.4 Métodos electroquímicos	3
1.1.5 Circuito eléctrico equivalente	6
1.2 Contributos do Trabalho.....	11
1.3 Organização da Tese	11
2 Estado da Arte	12
3 Descrição Técnica.....	13
3.1 Nevoeiro Salino.....	14
3.2 Prohesion	14
3.3 Método AC-DC-AC	14
3.4 Obtenção dos parâmetros do circuito eléctrico equivalente	16
4 Resultados e Discussão.....	18
4.1 Nevoeiro Salino e Prohesion	18
4.2 Nevoeiro Salino com análise de EIS.....	18
4.3 Prohesion com análise de EIS.....	21
4.4 Método AC-DC-AC	24
4.5 Evolução dos Parâmetros de Ajuste	29
5 Conclusões	36
6 Avaliação do trabalho realizado.....	38
6.1 Objectivos Realizados.....	38
6.2 Limitações e Trabalho Futuro	38

6.3	Apreciação final	39
7	Referências	40
Anexo 1	Ensaio de Nevoeiro Salino e Prohesion para os Diferentes Primários.....	43
Anexo 2	Valor dos Parâmetros de Ajuste da Constante de Tempo do Pigmento.....	46
2.1	Nevoeiro Salino.....	46
2.2	Prohesion	47
Anexo 3	Diagramas de Nyquist	48
3.1	Nevoeiro Salino.....	48
3.2	Prohesion	52
3.3	Método AC-DC-AC	54
Anexo 4	Fotos dos Primários em Nevoeiro Salino.....	57
Anexo 5	Fotos dos Primários em Prohesion	58

Notação e Glossário

A	Área do filme de tinta exposta ao electrólito	cm^2
C_{dl}	Capacidade da dupla camada	F
C_{pf}	Capacidade do filme de tinta	F
C_{pi}	Capacidade do pigmento	F
CPE	Elemento de fase constante	
CPE_{dl}	Elemento de fase constante da dupla camada	
CPE_{pf}	Elemento de fase constante do filme de tinta	
CPE_{pi}	Elemento de fase constante do pigmento	
d	Espessura do filme de tinta	μm
$E(t)$	Potencial em função do tempo	V
E_0	Amplitude do sinal de potencial	V
f	Frequência	Hz
$f_{\max(h)}$	Frequência cuja altura do semicírculo a altas f é máxima	Hz
$f_{\max(l)}$	Frequência cuja altura do semicírculo a baixas f é máxima	Hz
$I(t)$	Resposta de corrente do sistema	A
I_0	Amplitude do sinal de corrente	A
j	Unidade imaginária ($j = \sqrt{-1}$)	
R_{ct}	Resistência à transferência de carga	Ω
R_0	Resistência do electrólito	Ω
R_{pf}	Resistência dos poros do filme de tinta	Ω
R_{pi}	Resistência do pigmento	Ω
Z	Impedância	Ω
$ Z $	Módulo de impedância	Ω
Z'	Parte real da impedância (componente resistiva)	Ω
Z''	Parte imaginária da impedância (componente reactiva)	Ω
Z_W	Impedância de Warburg	Ω

Letras gregas

ω	Frequência angular ($\omega = 2\pi f$)	rad.s^{-1}
θ	Ângulo de fase	°
τ_m	Constante de tempo para o metal ($\tau_m = R_{ct} C_{dl}$)	s
τ_{pf}	Constante de tempo para o filme de tinta ($\tau_{pf} = R_{pf} C_{pf}$)	s
τ_{pi}	Constante de tempo para o pigmento ($\tau_{pi} = R_{pi} C_{pi}$)	s
ε	Constante dieléctrica do filme de tinta	
ε_0	Constante dieléctrica do vácuo ($\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$)	F.m^{-1}
σ	Coeficiente de difusão de Warburg	$\Omega.s^{1/2}$

Lista de Siglas

EIS	Espectroscopia de Impedância Electroquímica
-----	---

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

1.1.1 Corrosão

A corrosão metálica pode ser definida como a interacção físico-química entre o metal e o ambiente que resulta na alteração das propriedades do metal. Assim, a corrosão pode conduzir a uma diminuição significativa da função do metal.

A corrosão é o resultado de uma reacção electroquímica que requer uma solução electrolítica e um metal condutor entre duas áreas separadas com diferentes potenciais, isto é, um ânodo e um cátodo.

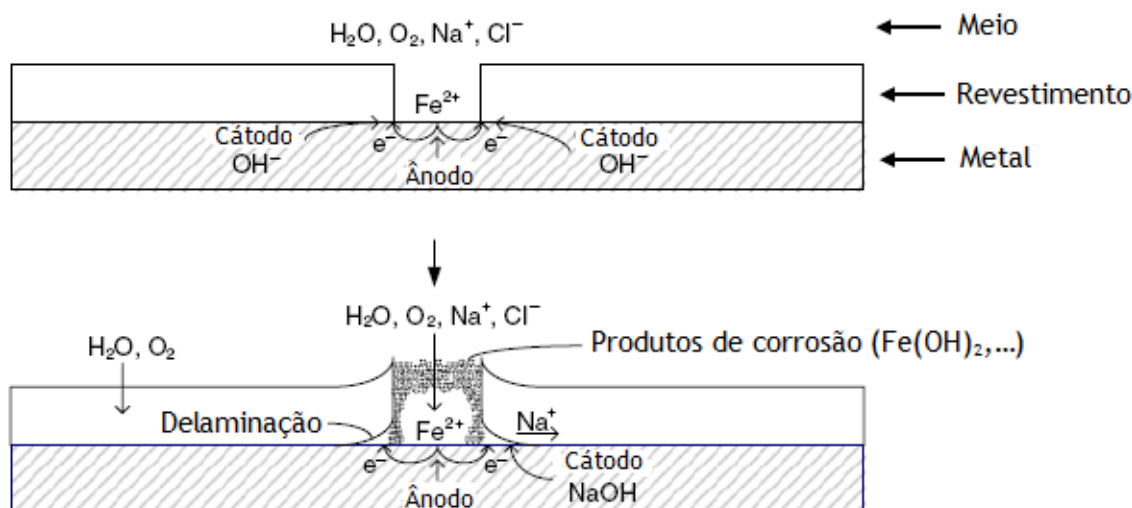


Figura 1 - Esquema de um processo de corrosão sob um revestimento por pintura (adaptado de [1]).

Nas áreas anódicas, átomos de metal transformam-se em iões - Figura 1. Os electrões resultantes da reacção de oxidação passam através do metal até à região do cátodo. No cátodo os electrões originam a redução do oxigénio e dão origem à alcalinização das áreas catódicas. Desta forma, o ião de ferro formado no ânodo combina-se com o ião de hidróxido formado no cátodo, dando origem ao hidróxido de ferro.

De modo a evitar a corrosão do metal, utilizam-se revestimentos anticorrosivos.

1.1.2 Revestimentos anticorrosivos

Um sistema de revestimento anticorrosivo consiste usualmente em múltiplas camadas de diferentes revestimentos com diferentes propriedades e objectivos. A estas múltiplas camadas que constituem o revestimento, dá-se também o nome de esquema de pintura.

No esquema de pintura as propriedades anticorrosivas são conferidas fundamentalmente pelo primário utilizado [2,3].

A função do primário anticorrosivo é proteger o substrato da corrosão e assegurar uma boa aderência ao substrato. O primário deve penetrar em todas as irregularidades para estabelecer um contacto efectivo em toda a área pintada com o metal.

A função da camada intermédia (quando estiver presente) é geralmente aumentar a consistência do sistema de revestimento e impedir o transporte de espécies agressivas até à superfície do substrato. A camada intermédia deve também assegurar uma boa aderência entre o primário e o acabamento.

O acabamento é a camada que está em contacto com o meio exterior e, por isso, deve proporcionar uma superfície com a cor e brilho requeridos. Além de possuir uma resistência adequada à variação das condições climáticas e impacto de objectos, o acabamento deve também ter uma alta resistência à radiação ultravioleta (quando solicitada). A degradação ambiental causada pela humidade, temperatura, e radiação ultravioleta reduzirá o tempo de vida de um revestimento por pintura [4].

O comportamento e durabilidade de um revestimento por pintura é difícil de ser estimado, pois este é afectado por vários factores internos e externos. Grande parte dos factores, tais como, factores químicos (resistência química, resistência à radiação UV e à água), mecânicos (flexibilidade, dureza, resistência ao impacto e à abrasão), e propriedades físicas (aderência ao substrato, coesão e permeabilidade) podem ser manipulados alterando na formulação dos produtos o tipo de ligante, pigmentação, solventes, e aditivos.

1.1.3 Métodos de envelhecimento acelerado

Sistemas de revestimento anticorrosivo com alto desempenho são tão duráveis que devem mostrar pequenos sinais de deterioração ao fim de vários anos de exposição ao envelhecimento natural. Assim, o inconveniente dos ensaios de envelhecimento natural é o tempo que é necessário esperar para se tirar conclusões.

Como consequência, os métodos de envelhecimento acelerado têm-se tornado uma ferramenta importante no desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos. Os fabricantes de revestimentos usam os métodos de envelhecimento acelerado para melhorar e desenvolver novos revestimentos com alto desempenho, ao passo que os potenciais consumidores podem usá-los para avaliar diferentes revestimentos anticorrosivos. Os métodos de envelhecimento acelerado procuram acelerar a deterioração do revestimento provocada pelos vários factores climáticos. Assim, é importante que os métodos acelerados utilizados reflectam o tipo de ambiente encontrado pelo revestimento na realidade.

Um aspecto importante em relação aos testes de envelhecimento acelerado prende-se com a correlação destes com a exposição natural. Testes acelerados tradicionais, tais como câmaras de nevoeiro salino, onde o revestimento é submetido a uma deterioração artificial, produzida por uma pulverização contínua de uma solução de NaCl, têm sido postos em causa à luz dos novos produtos de base aquosa que têm sido desenvolvidos, devido à fraca correlação destes resultados com os resultados obtidos em exposição natural. Testes de corrosão cíclica têm apresentado uma melhor correlação com a exposição natural que o tradicional nevoeiro salino. Em testes de corrosão cíclica, os revestimentos são expostos a condições alternadas em termos de electrólitos e de envelhecimento como por exemplo, humidade, radiação ultravioleta, e gradientes de temperatura [5].

Sendo a exposição natural demorada e os métodos de envelhecimento acelerado, embora mais rápidos, demoram algumas semanas de exposição, surgem assim os métodos electroquímicos como uma alternativa para avaliar mais rapidamente o desempenho anticorrosivo de revestimentos. Assim, este trabalho não abordará a exposição natural, mas sim a verificação dos resultados obtidos entre um método electroquímico (método AC-DC-AC) e os ensaios de envelhecimento acelerado, mais concretamente o nevoeiro salino e o prohesion (teste de corrosão cíclica, cujo nome deriva do conceito "*Protection by Adhesion*").

1.1.4 Métodos electroquímicos

Ao longo dos últimos anos os métodos electroquímicos têm sido amplamente utilizados para caracterização de revestimentos anticorrosivos em laboratório. A vantagem destes métodos reside no facto de se poder obter informação acerca da degradação do revestimento e do substrato antes da degradação poder ser visualmente observada.

Espectroscopia de impedância electroquímica (EIS)

Um dos métodos electroquímicos mais utilizado é a espectroscopia de impedância electroquímica, EIS, que é um método não destrutivo indicado para estudar a degradação de revestimentos anticorrosivos orgânicos [6,7].

A EIS é capaz de identificar as etapas elementares intervenientes nos processos globais que se desenrolam na interface metal/solução. No domínio da corrosão a EIS apresenta várias vantagens. Ela permite determinar com precisão a velocidade de corrosão mesmo nos casos em que o metal se encontre revestido. A EIS permite também avaliar a taxa de inibição, a caracterização de diferentes fenómenos de corrosão (dissolução, passivação, picadas, ...) e o estudo dos mecanismos reaccionais que ocorrem na interface electroquímica.

A técnica da impedância electroquímica consiste basicamente na aplicação de uma pequena perturbação ao sistema em estudo [8-10], sob a forma de uma onda sinusoidal de potencial

$$E(t) = E_0 \sin \omega t \quad (1.1)$$

em que E_0 é a amplitude do sinal (5 a 10 mV) e ω a frequência angular, registando a resposta de corrente do sistema

$$I(t) = I_0 \sin (\omega t + \theta) \quad (1.2)$$

em que I_0 é a amplitude do sinal de corrente e θ a diferença de fase entre os dois sinais.

Uma expressão análoga à lei de Ohm descreve a impedância (Z) do sistema como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0}{I_0} \frac{\sin \omega t}{\sin (\omega t + \theta)} \quad (1.3)$$

Por outro lado, é possível expressar a impedância como uma função complexa. O potencial é descrito como:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (1.4)$$

onde j representa uma unidade imaginária ($j = \sqrt{-1}$).

Então, a resposta da corrente é descrita por:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\theta) \quad (1.5)$$

A impedância é então representada como um número complexo:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0}{I_0} \exp(j\theta) = \frac{E_0}{I_0} (\cos \theta + j \sin \theta) \quad (1.6)$$

A equação 1.6 é formada por uma parte real (componente resistiva da impedância) e por uma parte imaginária (componente reactiva da impedância). Ambas as partes podem ser representadas num diagrama de Nyquist. Cada ponto no diagrama de Nyquist representa a impedância obtida para cada frequência.

Para além do diagrama de Nyquist, os resultados obtidos para os vários valores de frequência da perturbação imposta podem ser representados num diagrama de Bode, onde a magnitude $\log |Z|$ e o ângulo de fase θ são representados em função de $\log f$, com

$$|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2} \quad (1.7)$$

Método AC-DC-AC (“*alternating current - direct current - alternating current*”)

O método AC-DC-AC é um método electroquímico destrutivo que consiste na combinação de resultados de impedância e polarizações catódicas, com o objectivo de avaliar o desempenho de revestimentos num espaço de tempo muito curto (menos de 24 horas).

De facto, a duração do ensaio constitui a principal vantagem do método AC-DC-AC face aos métodos de envelhecimento acelerado e ao método de EIS, cujo tempo de exposição das amostras em contacto com o electrólito é bem mais elevado (cerca de 1 mês no caso dos métodos de envelhecimento acelerado e algumas semanas no método de EIS).

O método AC-DC-AC é um processo automatizado que apresenta as seguintes etapas (figura 2) [11-15]:

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.

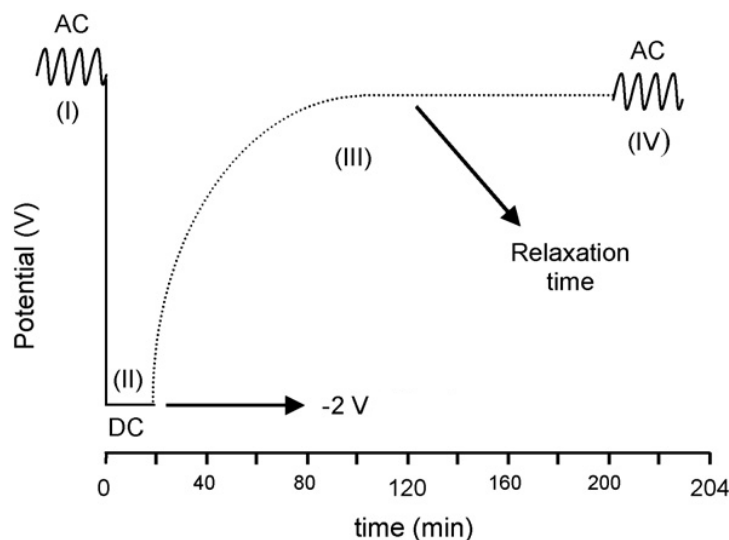


Figura 2 - Figura esquemática das etapas do teste AC-DC-AC versus tempo (adaptado de [11]).

Estas etapas constituem assim um ciclo que se repete até se obter a degradação do revestimento.

1.1.5 Circuito eléctrico equivalente

Na análise dos resultados de EIS podem ser usadas duas abordagens distintas: na primeira, que será aqui estudada, utiliza-se o conceito de circuito equivalente, enquanto que na segunda podem desenvolver-se modelos matemáticos de elevada complexidade com base na cinética das reacções heterogéneas envolvidas.

A primeira abordagem baseia-se no facto de, em princípio, qualquer célula electroquímica poder ser representada por um modelo eléctrico. Assim, uma interface eléctrodo/electrólito na qual ocorra uma determinada reacção electroquímica será análoga a um circuito eléctrico formado por um conjunto de resistências e condensadores. É nesta analogia que reside uma das principais vantagens da impedância electroquímica, já que torna possível a caracterização de um sistema electroquímico através do seu circuito eléctrico equivalente.

Apresentam-se agora alguns circuitos equivalentes típicos para metais pintados.

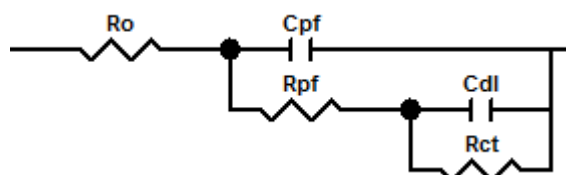


Figura 3 - Circuito eléctrico equivalente para uma interface metal pintado/solução na ausência de difusão (adaptado de [16]).

Na figura 3, R_0 é a resistência do electrólito; R_{ct} é a resistência à transferência de carga, representa a resistência à corrosão do metal na ausência de processos de difusão/adsorção e C_{dl} é a capacidade da dupla camada eléctrica da interface metal/solução e é directamente proporcional à área corroída. Estes dois últimos parâmetros estão relacionados com a interface metal/revestimento, ou seja, permitem o estudo da actividade corrosiva na interface [16].

A resistência R_{pf} é interpretada como sendo a resistência dos poros do revestimento devido à penetração do electrólito por áreas deterioradas do filme. Normalmente, este parâmetro diminui com o aumento do tempo de exposição ao electrólito, contudo, em alguns casos pode aumentar [12,14,16,17]. Este aumento tem uma explicação simples: o fenómeno de corrosão é ainda muito localizado, uma vez que o electrólito só consegue chegar ao substrato através de alguns caminhos que se formam devido a defeitos no filme. Pode então ocorrer precipitação de produtos de corrosão nessas áreas e esses produtos acabam por bloquear os poros condutores. Como consequência, esses caminhos ficam impedidos e a resistência do revestimento pode aumentar. O condensador, C_{pf} , é interpretado como a capacidade do condensador eléctrico que compreende o metal e o electrólito, com o filme de tinta como dieléctrico; ou simplesmente como a capacidade do filme de tinta. A C_{pf} , é uma medida associada à permeabilidade do revestimento, isto é, mede a entrada do electrólito no revestimento. Assim, o aumento deste parâmetro está relacionado com a degradação do revestimento [18,19].

O diagrama de Nyquist, para este caso, Figura 4, apresenta dois semicírculos com constantes de tempo para o filme de tinta (τ_{pf}) e para o metal (τ_m).

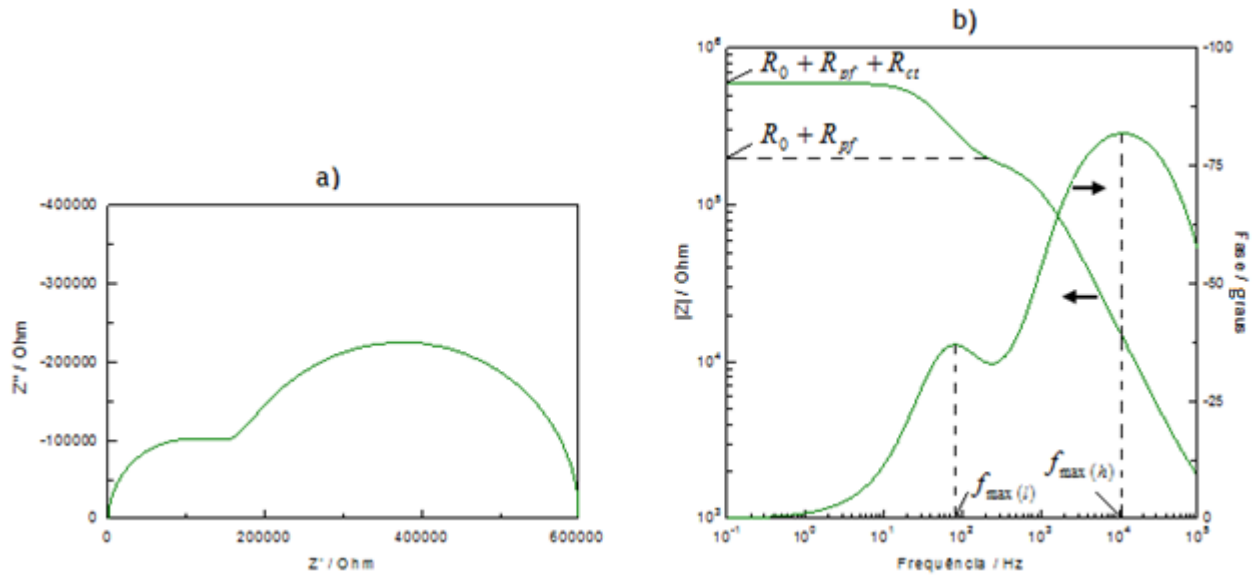


Figura 4 - a) Diagrama de Nyquist b) e Diagrama de Bode para uma interface metal pintado/solução na ausência de difusão.

O semicírculo a altas frequências corresponde à R_{pf} , sendo esta determinada pelo diâmetro deste semicírculo. O semicírculo a baixas frequências corresponde à R_{ct} sendo esta igual ao diâmetro deste semicírculo. A resistência do electrólito, R_0 , corresponde ao limite da impedância a altas frequências. A capacidade da dupla camada, C_{dl} , e a capacidade do filme de tinta, C_{pf} , são respectivamente determinadas a partir das relações:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\max(l)} R_{ct}} \quad (1.8)$$

$$C_{pf} = \frac{1}{2\pi f_{\max(h)} R_{pf}} \quad (1.9)$$

onde $f_{\max(l)}$ e $f_{\max(h)}$, correspondem, respectivamente, à frequência cuja altura do semicírculo a baixas e altas frequências é máxima.

Alternativamente, C_{pf} , pode ser calculado a partir da expressão:

$$C_{pf} = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1.10)$$

onde ε é a constante dielétrica do revestimento, ε_0 é a constante dielétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), A é a área do revestimento exposta ao electrólito e d é a espessura do revestimento.

Em alguns casos o circuito equivalente da figura 3 não é adequado como um modelo para a interface metal pintado/solução, visto que ocorre o processo de difusão dentro dos poros do filme de tinta. A difusão das espécies numa solução de electrólito é um fenómeno lento, logo só é detectável a baixas frequências. A difusão traduz-se pela inclusão no circuito equivalente, Figura 5, da impedância de Warburg, Z_w , em série com a R_{ct} .

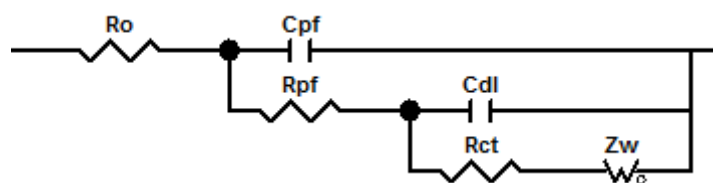


Figura 5 - Circuito eléctrico equivalente para uma interface metal pintado/solução na presença de difusão (adaptado de [20]).

A impedância de Warburg, Z_w , que se encontra representada na figura 6, representa a resistência à transferência de massa, e é definida de acordo com a equação 1.11.

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \quad (1.11)$$

Onde σ é o coeficiente de impedância de Warburg ($\Omega.s^{1/2}$).

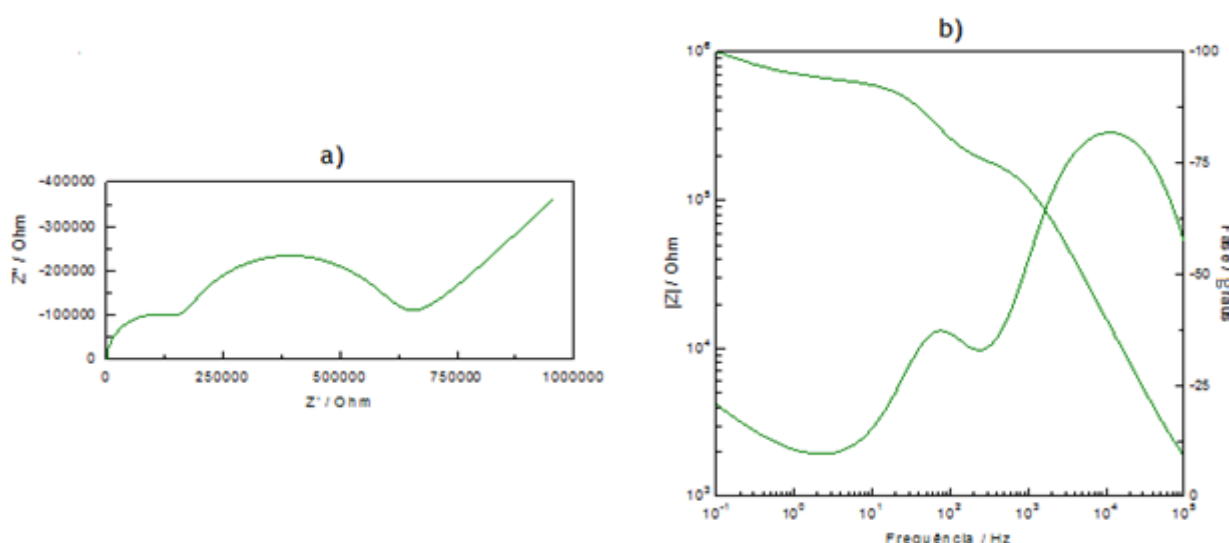


Figura 6 - a) Diagrama de Nyquist b) e Diagrama de Bode para uma interface metal pintado/solução na presença de difusão.

No caso de revestimentos com pigmentos anticorrosivos, o circuito eléctrico equivalente pode ser diferente dos circuitos apresentados anteriormente. O circuito da figura 7 aplica-se para primários que contenham cromatos e para primários que contenham fosfatos e é similar aos circuitos propostos na literatura para primários pigmentados.

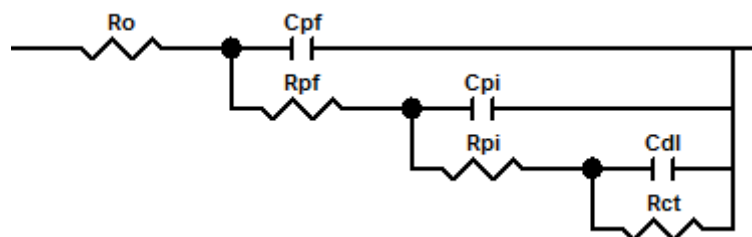


Figura 7 - Circuito eléctrico equivalente para um primário epoxídico (adaptado de [21]).

O circuito eléctrico equivalente da figura 7, para além das constantes de tempo do filme de tinta e do metal, vistas anteriormente, apresenta uma outra constante de tempo (τ_{pi}) na zona de altas frequências devido à presença do comportamento eléctrico e electroquímico dos pigmentos - Figura 8. Assim, C_{pi} e R_{pi} são, respectivamente, a capacidade e a resistência do pigmento. O expoente do elemento de fase constante (CPE) que descreve a capacidade do pigmento é de aproximadamente 0,6 [21]. A resistência do pigmento contribui para a impedância total devido à condutividade dos pigmentos. As duas constantes de tempo a altas frequências dependem das propriedades do primário (matriz e pigmentos) e não são afectadas pela reacção electroquímica no substrato, também porque os valores destes elementos (C_{pf} , R_{ct} , C_{pi} , R_{pi}) não se alteram em condições de polarização anódica ou catódica. Pelo contrário, a última constante de tempo, que descreve a reacção de corrosão na interface, depende largamente do potencial [21].

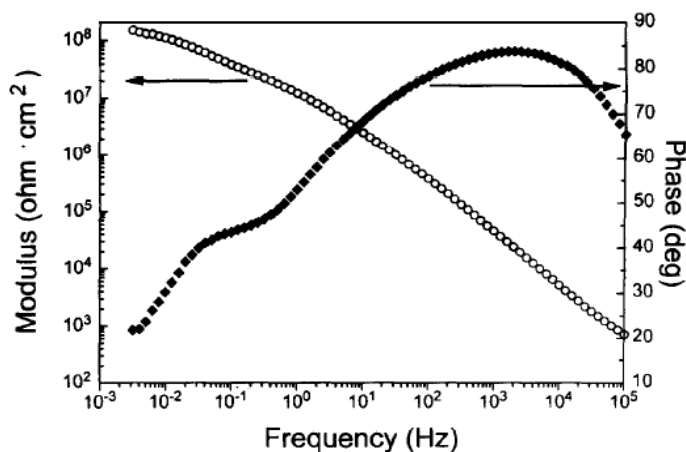


Figura 8 - Diagrama de Bode para um primário epoxídico (adaptado de [21]).

1.2 Contributos do Trabalho

O trabalho desenvolvido permitiu conhecer melhor o novo método electroquímico, o método AC-DC-AC. Este método revelou-se de extrema utilidade na avaliação dos primários, dado que ao fim de 24 h já era possível retirar conclusões acerca do desempenho anticorrosivo do primário, contrastando com o longo tempo de exposição necessário em nevoeiro salino e prohesion.

A correlação poderá ser útil à empresa na medida em que um determinado cliente poderá exigir que um determinado primário esteja em nevoeiro salino e prohesion um determinado número de horas (200, 500, etc.) e esse número de horas corresponde a um determinado número de ciclos no método AC-DC-AC que demora 24 horas.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 1 começa-se por fazer uma breve explicação do fenómeno da corrosão e da necessidade da utilização de revestimentos anticorrosivos na protecção de metais. Depois é realçada a importância dos métodos de envelhecimento acelerado e dos métodos electroquímicos na avaliação do desempenho anticorrosivo de revestimentos. Por fim, são apresentados alguns circuitos eléctricos equivalentes típicos para uma interface metal pintado/solução.

No capítulo 2 é apresentado o estado da arte do novo método electroquímico, o método AC-DC-AC.

No capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais, bem como a descrição detalhada dos métodos de envelhecimento acelerado utilizados e do método AC-DC-AC. Este capítulo termina com uma referência à realização do ajuste a um circuito eléctrico equivalente.

No capítulo 4 são apresentados os resultados referentes aos métodos de nevoeiro salino e prohesion com análise de EIS e ao método AC-DC-AC, bem como a discussão dos mesmos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho e no capítulo 6 é efectuada uma avaliação crítica do trabalho realizado.

2 Estado da Arte

Em 1980 surgiram várias técnicas baseadas na electroquímica, que foram desenvolvidas para a análise de revestimentos, sendo a mais usada a espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) [19].

A EIS demonstrou ser uma técnica útil no acompanhamento da degradação de metais e na avaliação do tempo de vida de revestimentos orgânicos usados na protecção de estruturas industriais [22]. Esta técnica tem sido utilizada para compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de corrosão bem como para avaliar o poder de protecção de tintas.

O método AC-DC-AC foi desenvolvido por Jochen Hollaender et al. [23] do instituto Fraunhofer de Freising, Baviera, para testar revestimentos de embalagens alimentares.

Posteriormente, esta técnica foi adaptada com sucesso por Suay, Rodríguez e García na área das tintas líquidas convencionais e cataforéticas aplicadas sobre substratos de aço. Segundo estes autores, o método AC-DC-AC apresenta resultados concordantes com os resultados obtidos em nevoeiro salino, no que diz respeito ao desempenho anticorrosivo de revestimentos [19].

M. Bethencourt et al. [15] estudaram o comportamento de uma tinta acrílica à base de água, aplicada em aço, com o método AC-DC-AC e consideraram esta técnica como uma estratégia promissora para uma rápida avaliação de revestimentos com respeito ao seu comportamento anticorrosivo.

M.T. Rodríguez et al. [16] testaram a influência da adição de plastificantes nas propriedades anticorrosivas de um primário epoxídico através de técnicas electroquímicas (EIS e método AC-DC-AC) e do ensaio de nevoeiro salino e obtiveram resultados similares com os três métodos em relação à qualidade do primário, embora o método AC-DC-AC tenha oferecido resultados mais rapidamente (ao fim de 1 dia).

M. Poelman et al. [14] efectuaram o estudo electroquímico dos diferentes testes de envelhecimento para a avaliação de um primário epoxídico cataforético sobre alumínio e constataram que o método AC-DC-AC ofereceu uma rápida avaliação da qualidade do revestimento. Resultados obtidos após vários ciclos com revestimentos pouco espessos foram semelhantes aos obtidos com os testes clássicos.

Relativamente à correlação dos resultados obtidos entre o método AC-DC-AC e os ensaios de envelhecimento acelerado, pouco ou nada se sabe, constituindo este trabalho uma primeira abordagem sobre este assunto.

3 Descrição Técnica

Aplicaram-se vários primários baseados na formulação da empresa CIN. Nesta tese constam quatro desses primários que foram seleccionados de acordo com o seu veículo fixo e de acordo com a sua pigmentação. Assim, os primários escolhidos foram: um primário aquoso formulado à base de resinas epoxídicas (Primário 1), um primário de base solvente formulado com resinas alquídicas modificadas (Primário 2), um primário epoxídico de base solvente (Primário 3). Estes primários têm como pigmento anticorrosivo fosfato de zinco. Como Primário 4 foi seleccionado um primário epoxídico de base solvente tendo como pigmento anticorrosivo predominantemente alumínio.

Os primários foram aplicados com uma pistola convencional em chapas de ferro liso de 10×15×0,1 cm (2 amostras) para os ensaios de envelhecimento acelerado e em chapas de 7,5×15×0,1 cm (2 amostras) para o método AC-DC-AC. Para os ensaios de envelhecimento acelerado com posterior análise de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) foram também usadas chapas de 10×15×0,1 cm (3/4 amostras).

Antes da aplicação do primário, as chapas de ferro sofreram um tratamento de superfície: lixagem ao grau St 2 de acordo com a norma ISO 8501.

Como já foi referido, os primários foram aplicados com uma pistola convencional seguindo-se depois um período de cura de 1 semana à temperatura ambiente. A espessura seca da película foi medida com um aparelho baseado num método não destrutivo do tipo magnético. Foram efectuadas 7 leituras para permitir determinar a uniformidade geral da espessura do primário e verificar se foram observadas as espessuras mínimas e máximas previstas. A espessura seca obtida para os diferentes primários é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 - Espessura seca dos diferentes primários utilizados em métodos distintos.

	Nevoeiro Salino	Prohesion	Método AC-DC-AC
Primário 1	62±7 μm	60±4 μm	64±1 μm
Primário 2	54±6 μm	53±7 μm	53±2 μm
Primário 3	74±11 μm	71±12 μm	75±4 μm
Primário 4	105±5 μm	105±12 μm	105±2 μm

3.1 Nevoeiro Salino

Os ensaios de nevoeiro salino foram realizados de acordo com a norma ISO 9227. Segundo esta norma os provetes devem sofrer uma pulverização constante de uma solução a 5 % de NaCl a uma temperatura de 35 °C. Assim, os provetes foram submetidos a uma atmosfera salina altamente corrosiva num ambiente saturado de humidade. O tempo de exposição dos provetes na câmara de nevoeiro salino foi de 200 horas para os primários 1 e 2 e de 500 horas para os primários 3 e 4.

3.2 Prohesion

Os ensaios de prohesion foram realizados de acordo com a norma ASTM G85 A5. Segundo esta norma os provetes devem ser submetidos a ciclos de 1 hora de pulverização de uma solução de NaCl (0,05 %) e sulfato de amónio (0,35 %) à temperatura ambiente e 1 hora de ciclo seco a 35 °C. O tempo de exposição dos provetes em prohesion foi igual ao tempo de exposição em nevoeiro salino.

A avaliação do estado do primário, após diferentes tempos de exposição em nevoeiro salino e prohesion foi realizada de duas formas: avaliação visual, ou seja, foi registada qualquer tipo de defeito na zona sem corte, e na zona com corte (nesta zona foi medida a largura máxima do defeito em mm a partir do corte) e através de uma análise de EIS, em que as medidas de impedância efectuaram-se numa gama de frequência de 0,1 Hz a 3 MHz, com uma amplitude do sinal imposto de 10 mV (amplitude suficientemente baixa para garantir uma resposta linear).

3.3 Método AC-DC-AC

Como já foi referido, 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. A polarização catódica foi aplicada durante 120 s + 60 s de relaxação e o potencial definido foi de -2 V.

A realização do método AC-DC-AC decorreu num potenciostato IM6eX da marca Zahner-elektrik (figura 9), com controlo potenciostático e em potencial de circuito aberto. As medidas de impedância do método AC-DC-AC efectuaram-se numa gama de frequência de 1 Hz a 100 kHz, com uma amplitude do sinal imposto de 10 mV, contudo, esta gama foi alargada (0,1 Hz a 3 MHz) com uma análise de EIS no fim de cada ciclo. Como solução de

electrólito utilizou-se uma solução tampão KH_2PO_4 / K_2HPO_4 de concentração 0,1 M. O contra eléctrodo e o eléctrodo de referência foram um cilindro de cobre (altura=10 mm, diâmetro=50 mm). Na interface eléctrodo de trabalho (chapa de ferro pintada)/cilindro de cobre foi colocado um papel de filtro embebido no electrólito. A área de cada amostra exposta ao electrólito foi de aproximadamente 19,6 cm².



Figura 9 - Fotografia da estação electroquímica.

A degradação do revestimento é provocada por polarização catódica. Esta pode originar no revestimento dois fenómenos [13,24]:

1. A migração de diferentes iões (K^+ , H^+ ...) desde o electrólito até ao revestimento que é uma consequência do potencial negativo (-2 V) estabelecido no substrato metálico. Isto pode originar uma concentração de cations no revestimento, a qual deverá ser equilibrada pela entrada de aniões (HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$...);
2. A reacção catódica (equação 3.1) que tem lugar na superfície metálica (considera o nível de potencial negativo e o tipo de electrólito utilizado):



A reacção catódica tem lugar se o electrólito passar através do primário e atingir a interface metal/primário. Isto dependerá das propriedades do filme (permeabilidade aos iões, aderência ao substrato, existência de áreas de delaminação localizadas, susceptibilidade do primário em formar fendas devido à sua elevada rigidez, etc.) e obviamente do potencial aplicado.

A deterioração do primário pode ser causada então por um ou ambos os processos referidos anteriormente: a formação de poros no primário deve-se à passagem do electrólito através do filme, e o processo de delaminação do filme deve-se à produção de $H_2(g)$ e OH^- na reacção catódica que tem lugar na interface metal/primário.

Uma forma de detectar a formação de $H_2(g)$ e OH^- na interface metal/primário é estudar a relaxação do potencial de circuito aberto após a etapa de polarização. Assim, quando a polarização catódica termina, o potencial pode relaxar de acordo com dois mecanismos diferentes [13,24]:

1. Se a reacção catódica tiver lugar, o potencial sofre uma primeira relaxação rápida por volta de -1 V (ou próximo, dependendo do primário). Posteriormente, observa-se uma segunda relaxação que corresponde à saída dos iões do primário. De qualquer maneira, a reacção catódica produz a entrada do electrólito através do primário e a formação de OH^- na interface metal/primário, portanto o tempo necessário para os iões abandonarem o primário é elevado, visto que eles têm de o atravessar.
2. Se não ocorrer a reacção catódica, ocorre apenas um único processo de relaxação que corresponde à saída dos iões do primário. O tempo de relaxação varia em função da penetração dos iões no primário. Contudo, este tempo será provavelmente menor que no caso em que os iões têm de passar através da espessura do primário.

3.4 Obtenção dos parâmetros do circuito eléctrico equivalente

Como foi referido, a abordagem usada neste trabalho para a análise dos resultados de EIS utiliza o conceito de circuito eléctrico equivalente, e hoje em dia, a obtenção dos parâmetros do circuito que melhor representa o sistema em estudo é normalmente feita através de ajuste pelo método dos mínimos quadrados em sistemas não-lineares complexos.

Os resultados obtidos foram ajustados através do programa *Zview* a um circuito eléctrico equivalente proposto, o qual foi utilizado para obter os diferentes parâmetros electroquímicos.

Todas as capacidades foram matematicamente modeladas usando um elemento de fase constante (CPE), representado nos circuitos por $>>$. O CPE é descrito como um “condensador imperfeito” e é matematicamente expresso como [10,12,19,25]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \quad (3.2)$$

onde Y_0 é uma constante, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ e n é uma constante cujo valor varia entre 0 e 1. Se $n=0$, o CPE apresenta a resposta de uma resistência, se $n=0,5$, apresenta a resposta de um elemento de difusão de Warburg e se $n=1$, o CPE apresenta a resposta de um condensador. O uso do CPE pode muitas vezes dar um melhor ajuste com um modelo. O parâmetro χ^2 dos ajustes foi de aproximadamente 5×10^{-3} .

4 Resultados e Discussão

Foram seleccionados quatro primários de acordo com o seu veículo fixo e de acordo com a sua pigmentação anticorrosiva. Assim, os primários escolhidos foram: um primário aquoso formulado à base de resinas epoxídicas (Primário 1), um primário de base solvente formulado com resinas alquídicas modificadas (Primário 2), um primário epoxídico de base solvente (Primário 3). Estes primários tiveram como pigmento anticorrosivo fosfato de zinco. Como Primário 4 foi seleccionado um primário epoxídico de base solvente tendo como pigmento anticorrosivo predominantemente alumínio.

4.1 Nevoeiro Salino e Prohesion

Os resultados experimentais referentes ao nevoeiro salino e prohesion com observação visível do estado do primário são apresentados no anexo 1, dada a sua extensão.

Tais resultados, demonstram um melhor desempenho anticorrosivo dos primários em prohesion do que em nevoeiro salino. Esta situação já era esperada, uma vez que o ambiente em nevoeiro salino é mais agressivo do que o ambiente em prohesion. Verifica-se também um melhor desempenho dos primários epoxídicos de base solvente quando comparados com o primário alquídico e o primário aquoso epoxídico. Isto deve-se essencialmente ao facto, dos primários epoxídicos de base solvente apresentarem uma excelente aderência ao metal e uma elevada resistência à água. Relativamente ao fraco desempenho do primário aquoso, este deve-se à fraca resposta que estes primários apresentam em nevoeiro salino, daí a procura de alternativas de avaliação de revestimentos desta natureza.

4.2 Nevoeiro Salino com análise de EIS

Apresenta-se nas figuras 10 a 13 o diagrama de Bode, sendo que no anexo 3 apresentam-se os diagramas de Nyquist, para os quatro primários seleccionados, após exposição em nevoeiro salino com posterior análise de EIS. São apresentados somente os diagramas correspondentes à análise inicial e final. No anexo 4 são apresentadas fotografias do estado do primário após 200/500 horas de exposição.

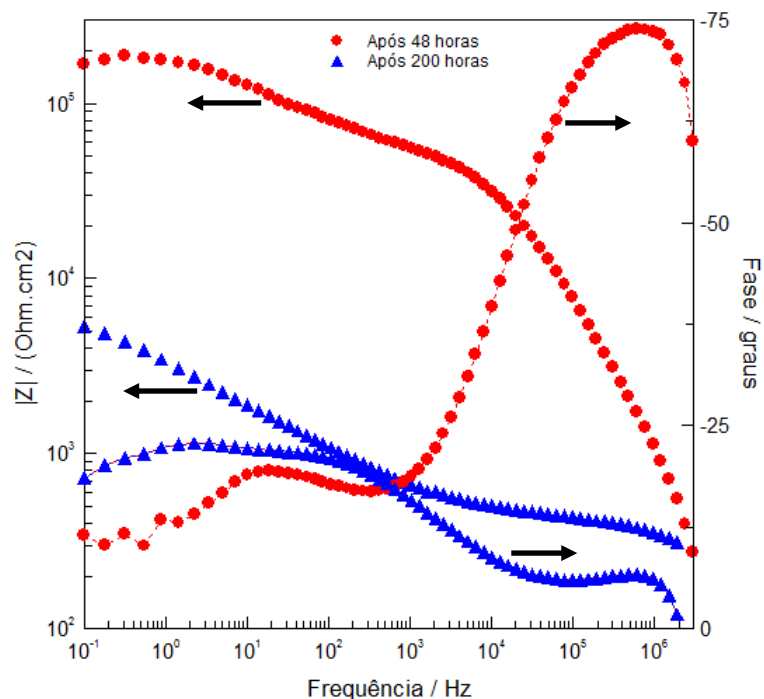


Figura 10 - Diagrama de Bode para o primário 1 após 48 e 200 h de exposição em nevoeiro salino.

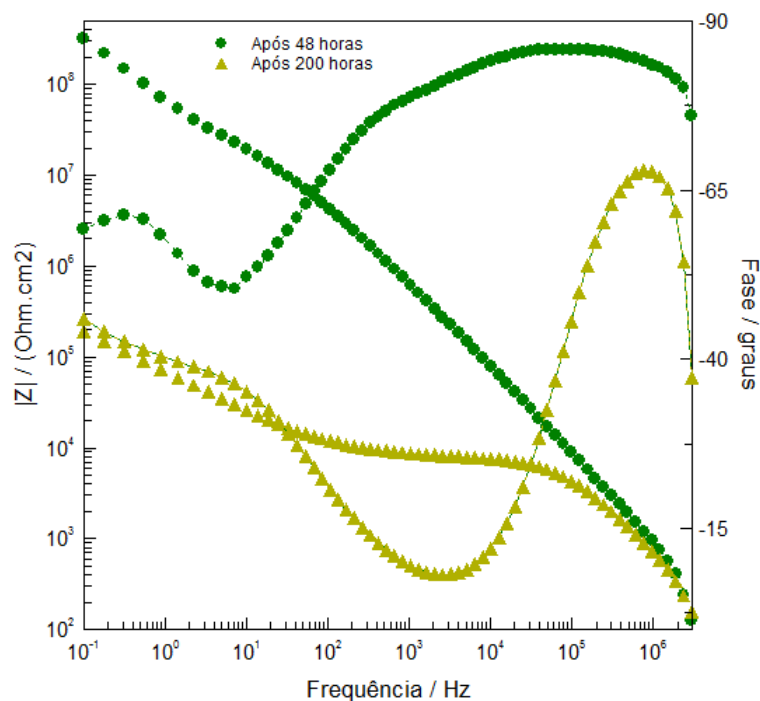


Figura 11 - Diagrama de Bode para o primário 2 após 48 e 200 h de exposição em nevoeiro salino.

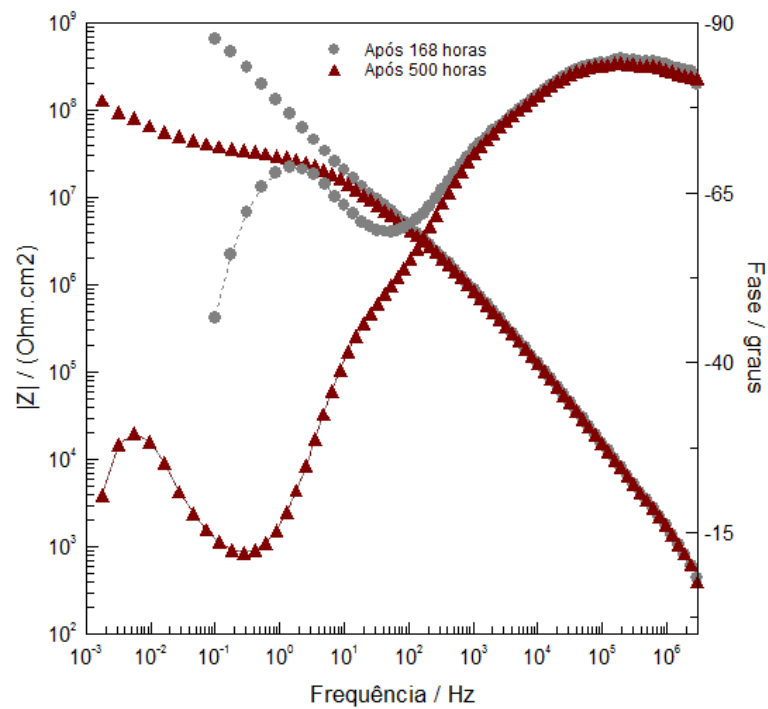


Figura 12 - Diagrama de Bode para o primário 3 após 168 e 500 h de exposição em nevoeiro salino.

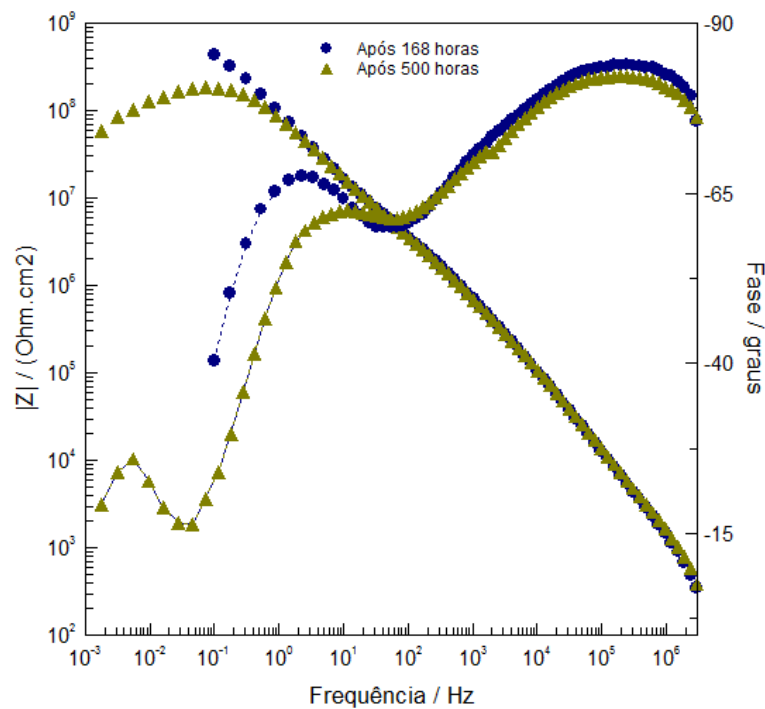


Figura 13 - Diagrama de Bode para o primário 4 após 168 e 500 h de exposição em nevoeiro salino.

O ajuste dos dados foi efectuado com o circuito equivalente da figura 14, à excepção dos dados da figura 10, cuja constante de tempo relacionada com os pigmentos, não foi considerada.

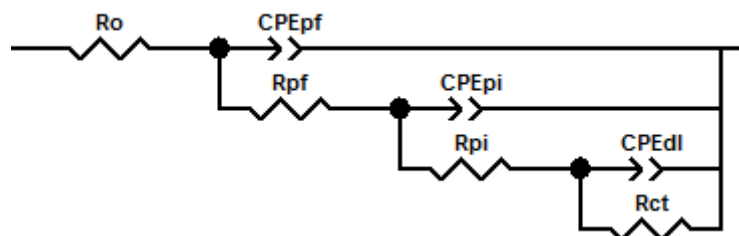


Figura 14 - Circuito eléctrico equivalente utilizado no ajuste dos dados das figuras 11-13.

As figuras 10-13 demonstram uma diminuição do módulo de impedância consoante o aumento do tempo de exposição em nevoeiro salino. No entanto, esta diminuição é menor para os primários 3 e 4. Isto está relacionado com os pigmentos que constituem estes dois primários. Os pigmentos de fosfato de zinco e de alumínio, aliados à natureza do veículo fixo, em particular epoxídico, oferecem uma boa protecção anticorrosiva. A protecção oferecida pelo fosfato de zinco consiste na passivação da superfície metálica, e o seu mecanismo de protecção envolve a polarização de áreas catódicas devido à precipitação de sais insolúveis na superfície. Quanto aos pigmentos de alumínio, a sua excelente capacidade anticorrosiva reside na sua forma lamelar, criando assim um efeito barreira na protecção contra a corrosão. De facto, as suas lamelas dispoem-se paralelamente entre si e a superfície a pintar, diminuam a probabilidade da existência de poros directos ao suporte metálico.

4.3 Prohesion com análise de EIS

Apresenta-se nas figuras 15 a 18 o diagrama de Bode, sendo que no anexo 3 apresentam-se os diagramas de Nyquist, para os quatro primários seleccionados, após exposição em prohesion com posterior análise de EIS. São apresentados somente os diagramas correspondentes à análise inicial e final. No anexo 5 são apresentadas fotografias do estado do primário após 200/500 horas de exposição.

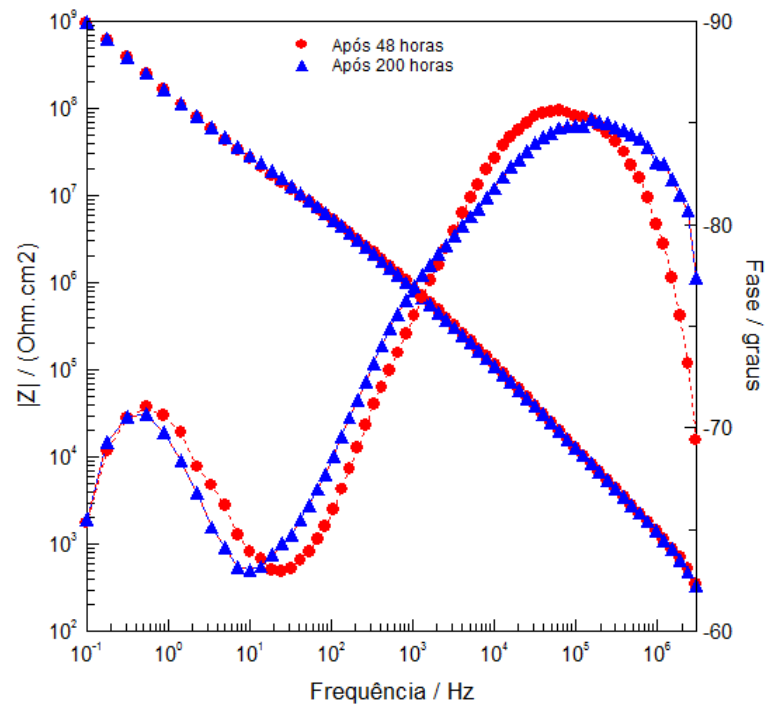


Figura 15 - Diagrama de Bode para o primário 1 após 48 e 200 h de exposição em prohesion.

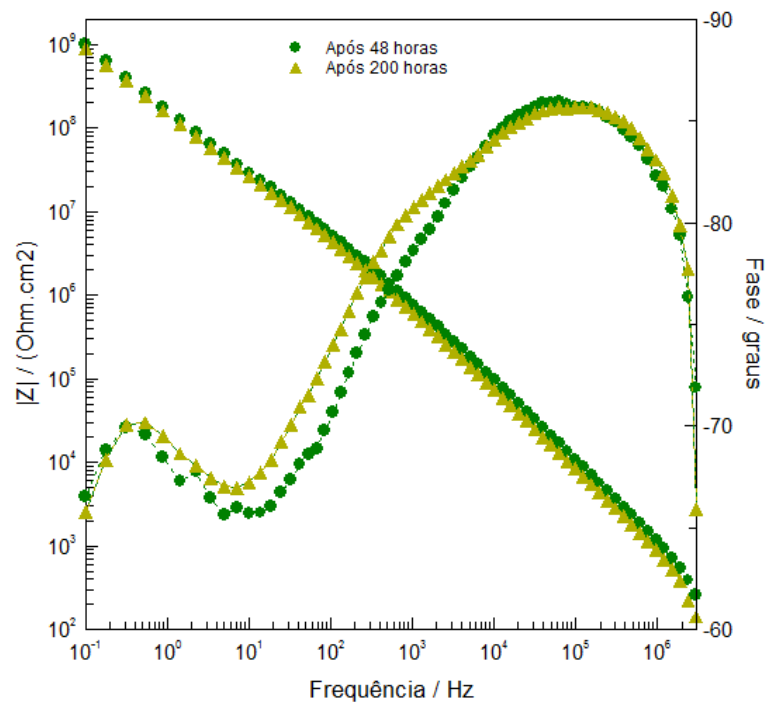


Figura 16 - Diagrama de Bode para o primário 2 após 48 e 200 h de exposição em prohesion.

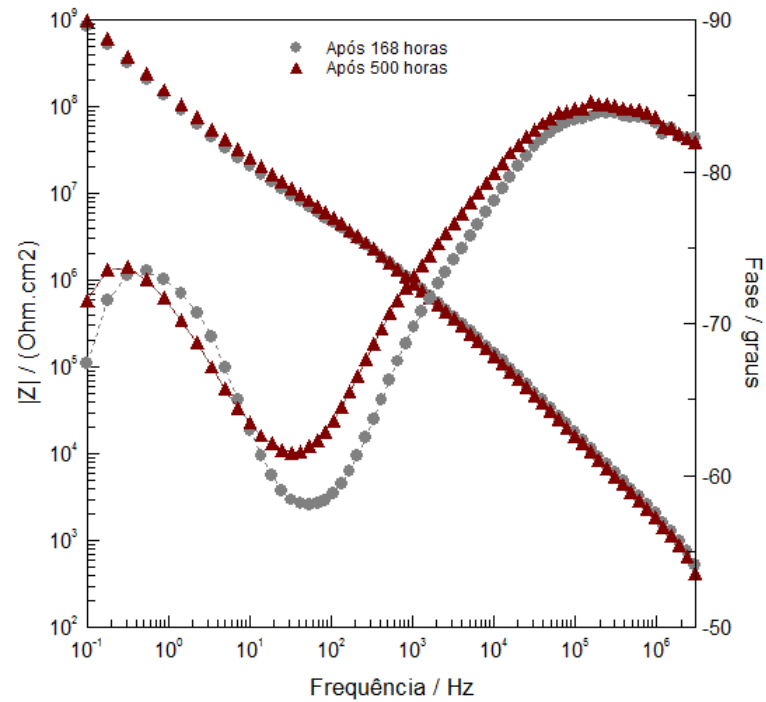


Figura 17 - Diagrama de Bode para o primário 3 após 168 e 500 h de exposição em prohesion.

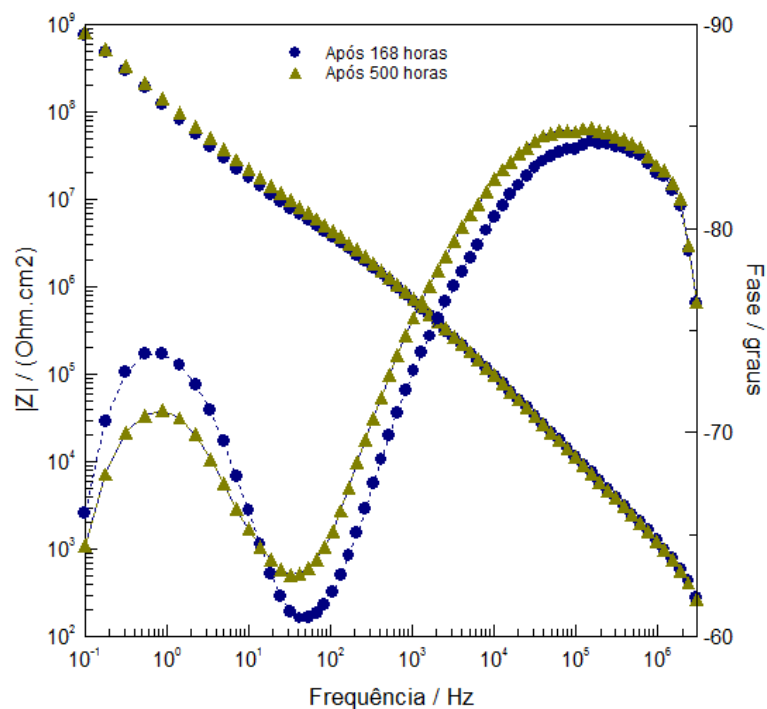


Figura 18 - Diagrama de Bode para o primário 4 após 168 e 500 h de exposição em prohesion.

O ajuste dos dados foi efectuado com o circuito equivalente da figura 14. Analisando as figuras 15-18, constata-se que o tempo de exposição em prohesion não foi suficiente para provocar a degradação dos primários, uma vez que a evolução do módulo de impedância é a mesma quer o primário esteja exposto 48/168 horas, quer esteja exposto 200/500 horas, o que é comprovado pela boa aparência dos primários após o tempo limite de exposição (anexo 5). Pode-se até referir que há uma sobreposição dos diagramas de Bode para os diferentes tempos de exposição. Assim, para se aferir adequadamente do desempenho anticorrosivo do primário seria necessário aumentar o tempo de exposição do mesmo em prohesion.

4.4 Método AC-DC-AC

Apresenta-se nas figuras 19-22 o diagrama de Bode, sendo que no anexo 3 apresentam-se os diagramas de Nyquist, para os quatro primários seleccionados, após 1 e 7 ciclos de AC-DC-AC com posterior análise de EIS, onde as medidas de impedância efectuaram-se numa gama de frequência de 0,1 *Hz* a 3 *MHz*.

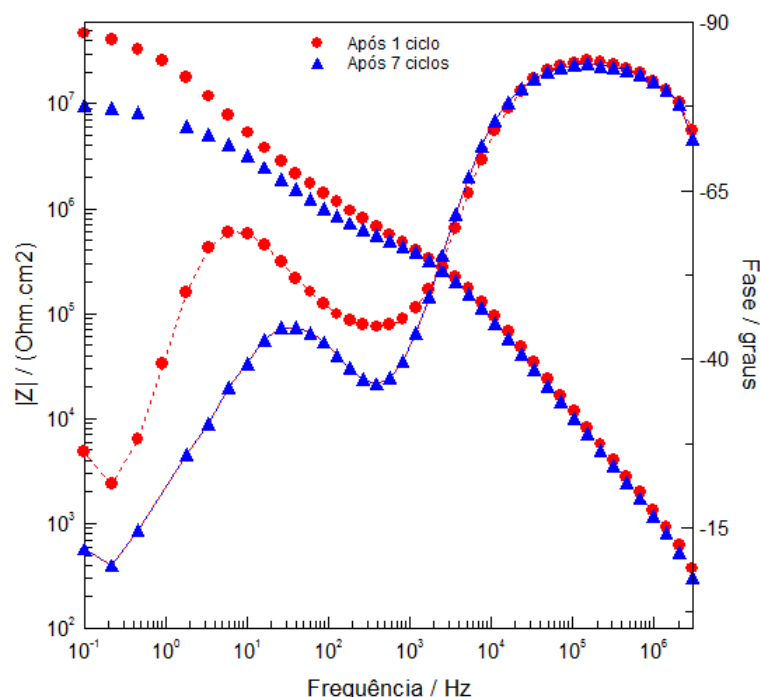


Figura 19 - Diagrama de Bode para o primário 1 após 1 e 7 ciclos de AC-DC-AC.

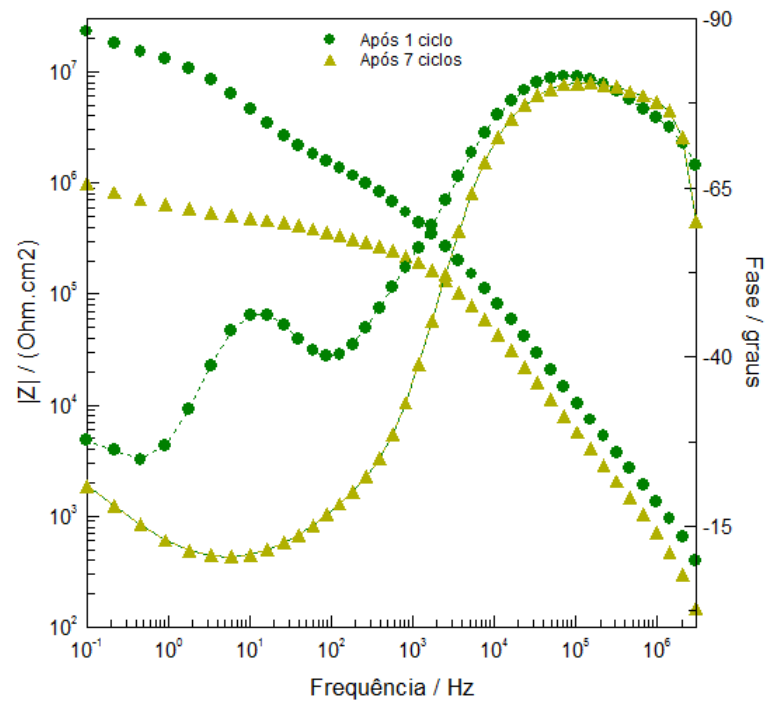


Figura 20 - Diagrama de Bode para o primário 2 após 1 e 7 ciclos de AC-DC-AC.

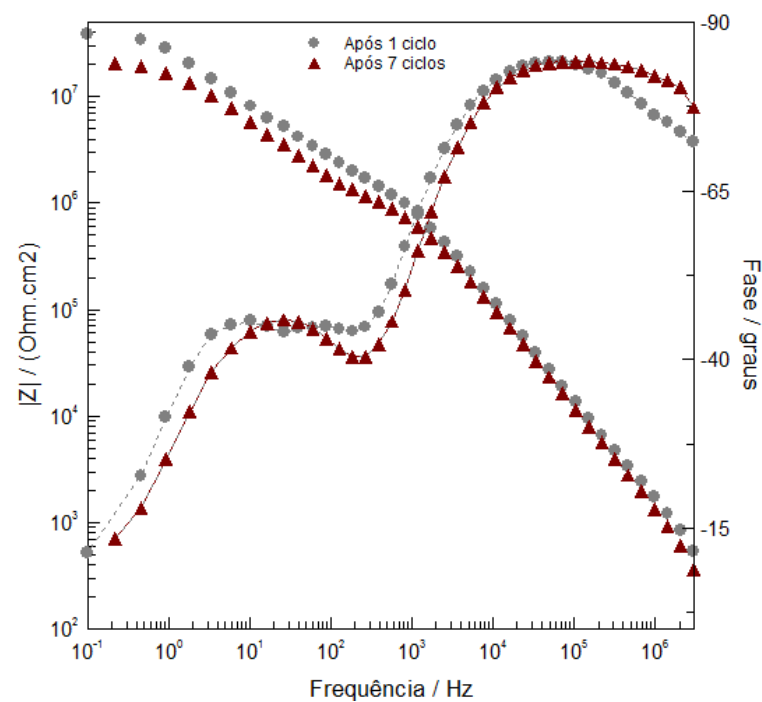


Figura 21 - Diagrama de Bode para o primário 3 após 1 e 7 ciclos de AC-DC-AC.

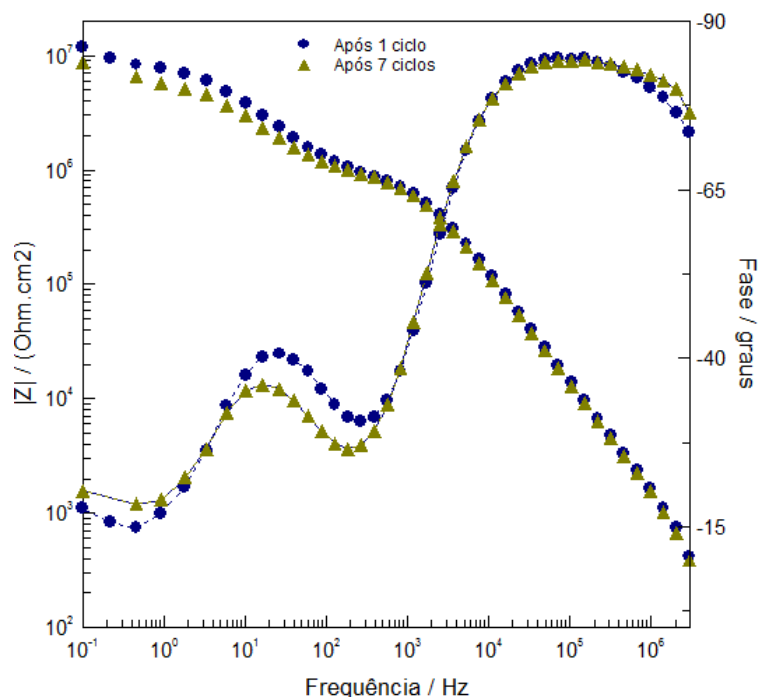


Figura 22 - Diagrama de Bode para o primário 4 após 1 e 7 ciclos de AC-DC-AC.

O ajuste dos dados foi efectuado com o circuito equivalente da figura 23, cujos valores são apresentados na tabela 2. No entanto, no circuito equivalente utilizado para ajustar os resultados da figura 21 não foi considerado o elemento de Warburg, visto que os parâmetros de Warburg eram desprezáveis.

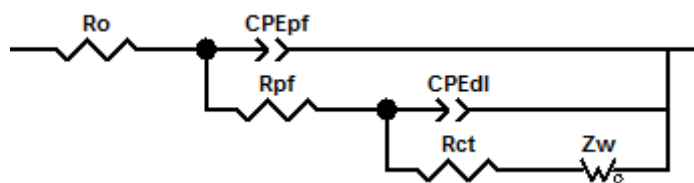


Figura 23 - Circuito eléctrico equivalente utilizado no ajuste dos dados das figuras 19, 20 e 22.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros ajustados com base no circuito da Figura 23.

	$R_o /$ ($\Omega.\text{cm}^2$)	$R_{pf} /$ ($10^5.\Omega.\text{cm}^2$)	$R_{ct} /$ ($10^6.\Omega.\text{cm}^2$)	CPE_{pf}		CPE_{dl}		$Z_w / (\Omega.\text{cm}^2)$		
				$Y_o /$ 10^{-10}	n	$Y_o /$ 10^{-9}	n	W-R	W-T	W-P
Primário 1										
Ciclo1	103,90	4,66	58,71	2,22	0,96	8,75	0,71	$3,40 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-7}$	0,61
Ciclo7	92,28	4,39	8,54	2,49	0,96	15,85	0,68	297,40	$5,90 \times 10^{-9}$	0,22
Primário 2										
Ciclo1	146,8	7,43	22,15	4,17	0,92	15,02	0,62	1,33	$3,23 \times 10^{-9}$	0,40
Ciclo7	73,26	2,49	0,20	7,98	0,92	42,90	0,72	2,86	$1,28 \times 10^{-13}$	0,20
Primário 3										
Ciclo1	164,5	16,92	47,08	2,33	0,95	7,46	0,65	-	-	-
Ciclo7	79,04	9,71	23,48	2,30	0,96	9,70	0,67	-	-	-
Primário 4										
Ciclo1	119,3	8,41	7,18	1,78	0,97	9,62	0,76	$9,55 \times 10^{-2}$	$5,05 \times 10^{-16}$	0,25
Ciclo7	91,24	8,47	5,61	1,98	0,96	15,9	0,73	$1,26 \times 10^{-2}$	$1,48 \times 10^{-15}$	0,28

Onde R , T e P são os parâmetros de Warburg (W) da equação $Z_w = R \times \text{ctnh}[(j \times T \times \omega)^P] / (j \times T \times \omega)^P$

As unidades do parâmetro Y_0 são $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$.

Por análise das figuras 19-22, observa-se que os primários 3 e 4 possuem um bom desempenho anticorrosivo ao fim de 7 ciclos de carga, apresentando um diagrama de Bode semelhante ao do 1º ciclo. Aliás, o primário 3, por inspeção da tabela 2, é o que apresenta uma resistência à transferência de carga maior ao fim de 7 ciclos de carga e um parâmetro $(Y_0)_{dl}$ menor, ou seja, apresenta uma interface metal/primário estável. Quanto ao primário 4, este apresenta uma manutenção da resistência à formação de poros do 1º para o 7º ciclo e uma pequena diminuição da resistência à transferência de carga, mas, contrariamente ao que seria de esperar, possui um parâmetro $(Y_0)_{dl}$ elevado. Ao invés, o primário 2 é o que apresenta um pior desempenho ao fim de 7 ciclos de carga, traduzindo-se numa resistência à transferência de carga menor e num parâmetro $(Y_0)_{dl}$ maior, indicativo do aumento da área de delaminação. Relativamente ao primário 1, este mantém a resistência à formação de poros do 1º para o 7º ciclo, mas a resistência à transferência de carga sofre uma diminuição abrupta

aliado ao aumento do parâmetro $(Y_0)_{dl}$, o que é indicativo da instabilidade da interface metal/primário.

Assim, o primário 2 é o que apresenta um pior desempenho anticorrosivo e os primários 3 e 4 são os que oferecem uma melhor protecção contra a corrosão. Esta constatação acaba por ser confirmada pela visualização do potencial de circuito aberto (figura 24).

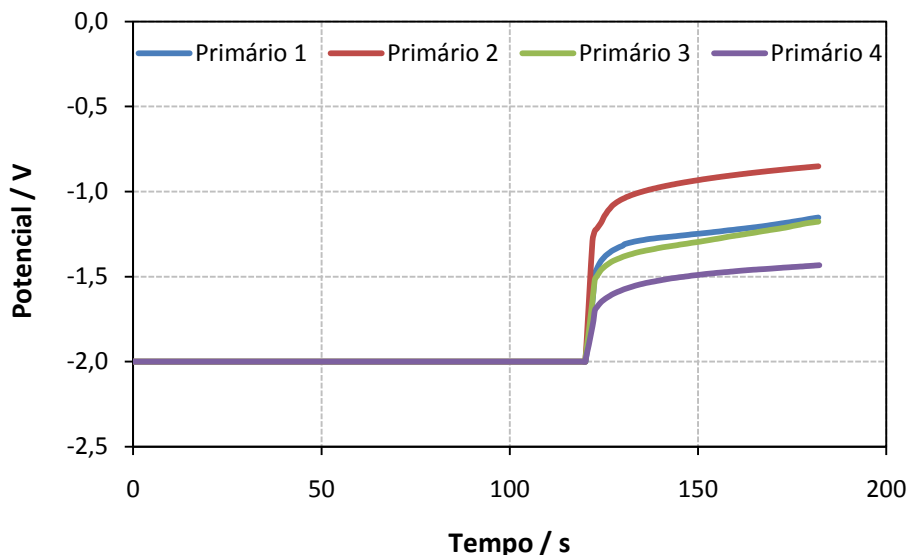


Figura 24 - Evolução do potencial de circuito aberto para os primários após 7 ciclos de exposição ao ensaio acelerado AC-DC-AC.

Analisando a figura 24, constata-se que o primário 2 apresenta um potencial no novo estado de equilíbrio próximo do potencial da reacção catódica (-1 V), ou seja, significa que o electrólito atingiu a superfície do metal e, conseqüentemente, houve produção de $H_2(g)$ e OH^- na interface metal/primário causando a degradação do primário. Ao invés o primário 4 é o que apresenta um potencial mais afastado do potencial da reacção catódica, confirmando-se assim o bom desempenho anticorrosivo deste primário. O primário 1 apresenta um potencial ligeiramente mais próximo do potencial da reacção catódica do que o primário 3, tendo por isso um menor desempenho do que este.

4.5 Evolução dos Parâmetros de Ajuste

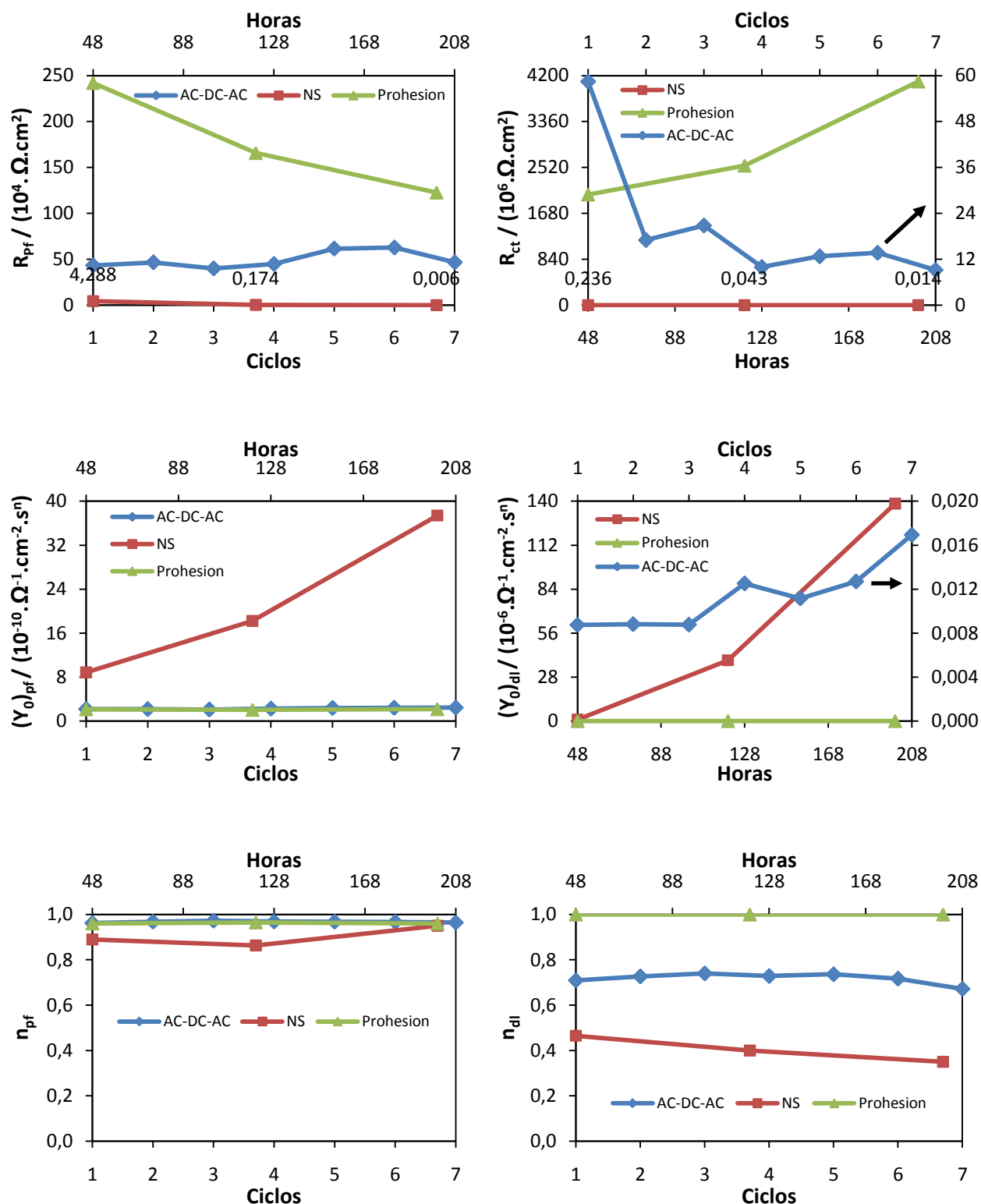


Figura 25 - Variação dos vários parâmetros de ajuste com o tempo de exposição em nevoeiro salino e prohesion e com o número de ciclos do método AC-DC-AC para o primário 1.

A figura 25 permite constatar que o nível de degradação do primário 1 em prohesion é baixo, apresentando estes valores elevados de resistência à formação de poros (R_{pf}) e de resistência à transferência de carga (R_{ct}) após 200 horas de exposição. Aliás, a evolução da R_{ct} com o tempo de exposição segue uma tendência ascendente, algo que poderá estar relacionado com diferenças de espessura do primário em cada chapa. A resistência à corrosão de um revestimento é função crescente da sua espessura.

Ao invés, o primário 1 teve um mau comportamento em nevoeiro salino, traduzido por valores de R_{pf} e R_{ct} muito baixos. Para além disso apresenta um aumento do parâmetro $(Y_0)_{pf}$ com o tempo de exposição, sinónimo de uma elevada permeabilidade do primário ao electrólito. O parâmetro $(Y_0)_{pf}$ apresenta o comportamento de um condensador, dado o valor elevado de n_{pf} (0,9), correspondendo assim à capacidade do filme de tinta. Relativamente ao parâmetro $(Y_0)_{dl}$, este também aumenta com o tempo de exposição, significando a existência de uma interface metal/primário instável. No entanto, este parâmetro, ao contrário de $(Y_0)_{pf}$, não pode ser considerado como apresentando o comportamento de um condensador, dado o baixo valor de n_{dl} ($\approx 0,45$).

Com o método AC-DC-AC, R_{pf} mantém-se aproximadamente constante com o número de ciclos de carga, o mesmo acontecendo com a capacidade do filme, $(Y_0)_{pf}$. Quanto ao valor de R_{ct} , este sofreu uma queda abrupta do 1º para 2º ciclo, mantendo-se depois praticamente constante até ao 7º ciclo de carga. O parâmetro $(Y_0)_{dl}$ aumentou com o número de ciclos, no entanto, ao fim de 7 ciclos de carga o seu valor era ainda muito pequeno ($1,7 \times 10^{-8} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$), o que indica a estabilidade da interface metal/primário.

Estabelecendo-se uma comparação entre os três métodos, verifica-se que o ambiente em nevoeiro salino é demasiado agressivo para o primário 1, não havendo por isso correlação nem com o método AC-DC-AC, nem com o prohesion. Quanto ao prohesion, verifica-se que a evolução da capacidade do filme é igual à evolução da mesma capacidade no método AC-DC-AC, ou seja, é possível estabelecer uma correlação, isto é, 7 ciclos de carga no método AC-DC-AC correspondem a 200 horas em prohesion, somente com o objectivo de avaliar a permeabilidade do primário dado que nos outros parâmetros não é possível estabelecer qualquer correlação.

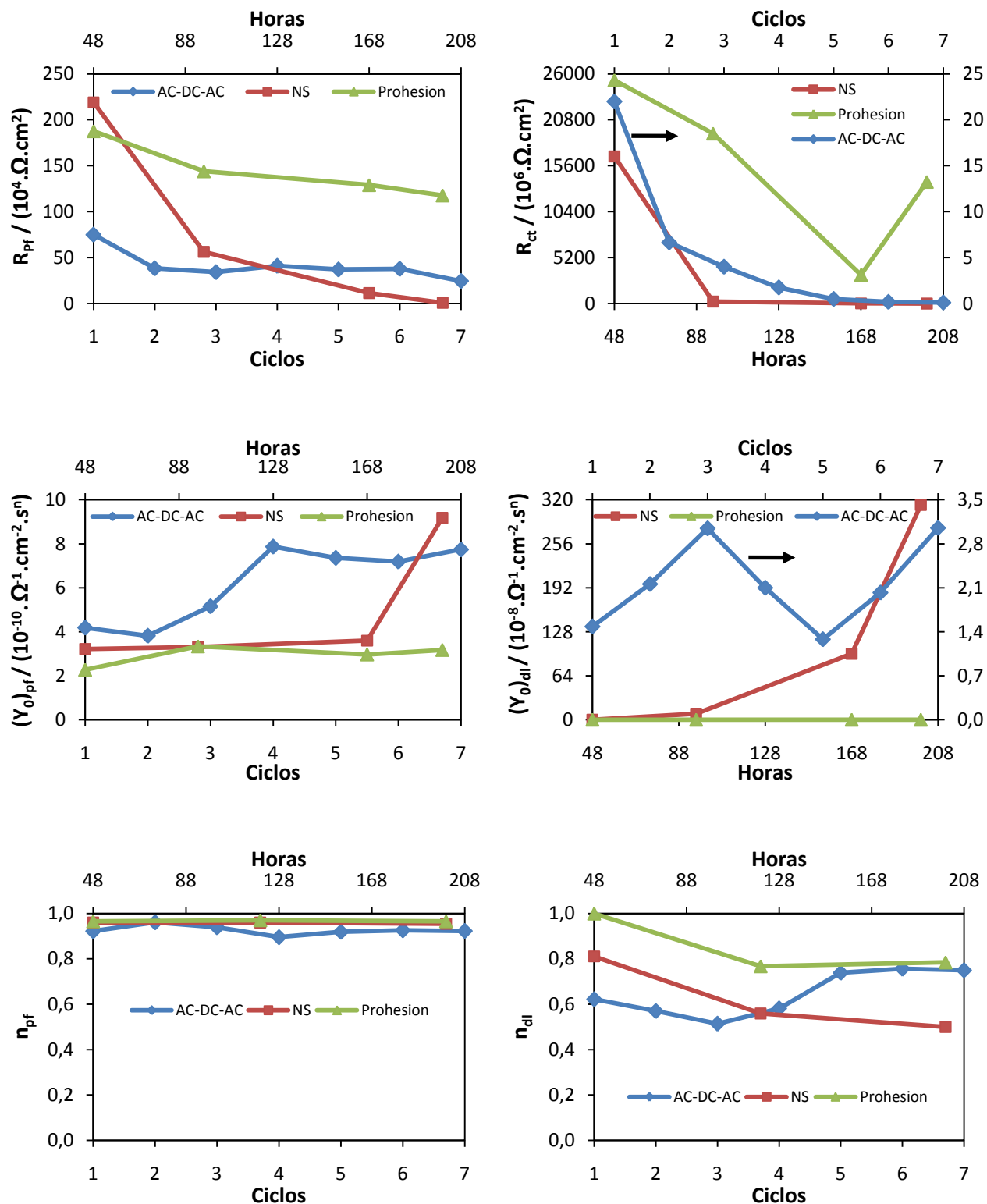


Figura 26 - Variação dos vários parâmetros de ajuste com o tempo de exposição em nevoeiro salino e prohesion e com o número de ciclos do método AC-DC-AC para o primário 2.

Na figura 26 observa-se que o estado de degradação do primário 2 em prohesion é baixo, à semelhança do ocorrido no primário 1, apresentando valores elevados de resistência à formação de poros (R_{pf}) e de resistência à transferência de carga (R_{ct}) após 200 horas de exposição.

No nevoeiro salino verifica-se uma diminuição acentuada das duas resistências e um aumento do parâmetro $(Y_o)_{dl}$ com o tempo de exposição. A diminuição brusca de R_{ct} e o aumento de $(Y_o)_{dl}$ indicam o aumento da delaminação do primário e a ocorrência de fenómenos de corrosão na interface metal/primário. A capacidade do filme (considera-se $(Y_o)_{pf}$ como tendo o comportamento de uma capacidade dado o valor elevado de n_{pf} (≈ 1)) mantém-se constante até 168 horas sofrendo depois um aumento repentino até 200 horas de exposição. Este aumento é explicado pelo facto de a constante dielétrica da água (a 25°C a constante dielétrica relativa da água é 80) ser vinte vezes maior do que a constante típica de um primário.

No método AC-DC-AC destaca-se a grande instabilidade do parâmetro $(Y_o)_{dl}$, aumentando até ao 3º ciclo de carga, diminuindo até ao 5º e voltando novamente a aumentar. Uma explicação plausível para a inconstância de $(Y_o)_{dl}$ pode residir no facto de a diminuição até ao 3º ciclo ser explicada pela delaminação do revestimento, depois devido à formação de um óxido diminui até ao 5º ciclo, após o qual aumenta devido, muito provavelmente à dissolução do óxido.

Comparando a evolução dos parâmetros com os diferentes métodos, observa-se que esta é muito semelhante entre o nevoeiro salino e o método AC-DC-AC, respectivamente para tempos de exposição e número de ciclos elevados, no caso da R_{ct} . Assim, 200 horas de exposição em nevoeiro salino correspondem a 7 ciclos de carga no método AC-DC-AC. Estando este parâmetro relacionado com os fenómenos que ocorrem na interface metal/primário, ao fim de 7 ciclos de carga é possível avaliar o desempenho anticorrosivo do primário correspondente a 200 horas em nevoeiro salino. No que diz respeito ao prohesion, a evolução dos parâmetros é bem diferente daquela que se verifica no método AC-DC-AC, fruto do baixo nível de degradação do primário. De referir, que a evolução da capacidade do filme é a mesma até 168 horas de exposição em nevoeiro salino e prohesion, aumentando depois no primeiro caso em virtude da agressividade do meio.

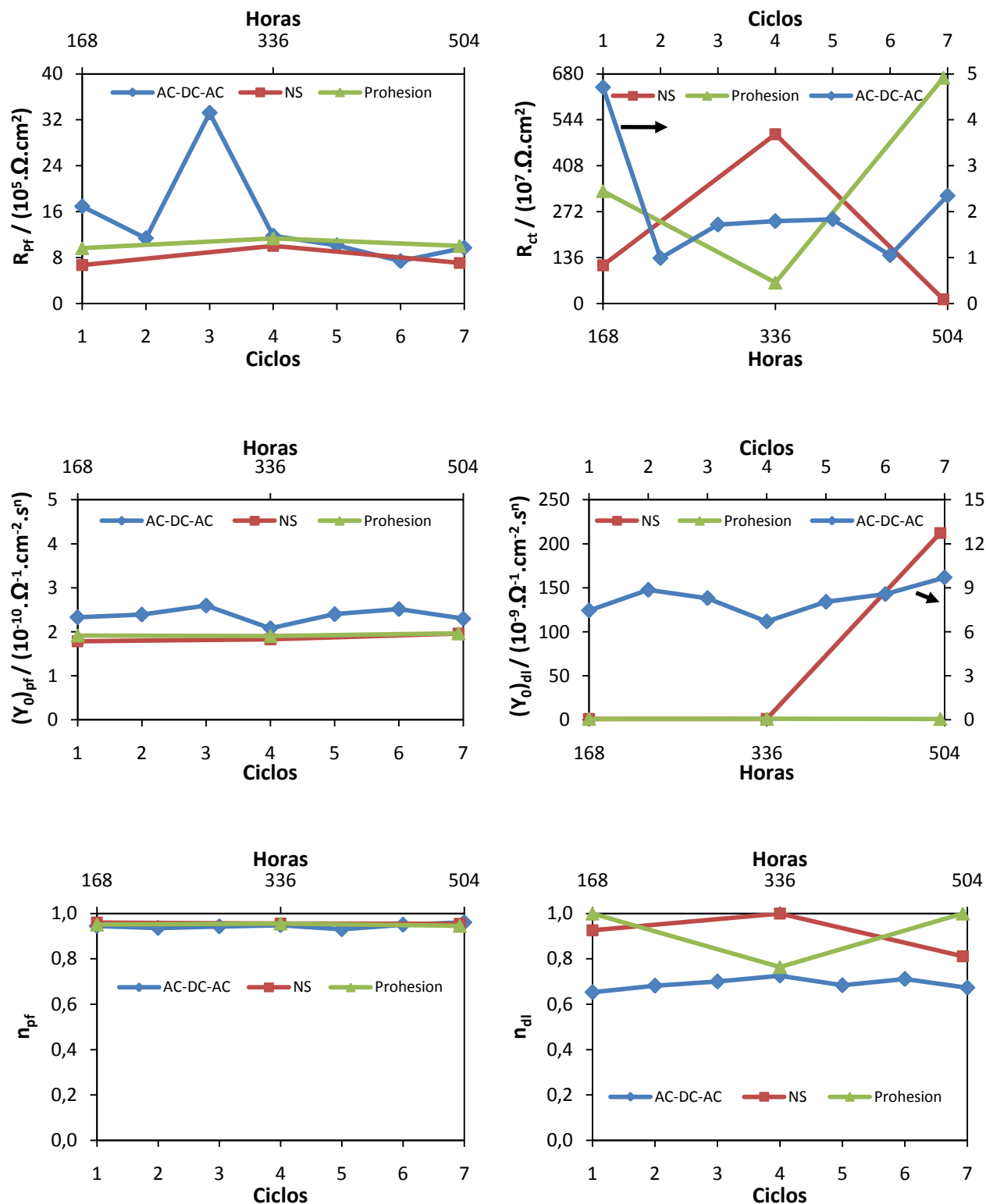
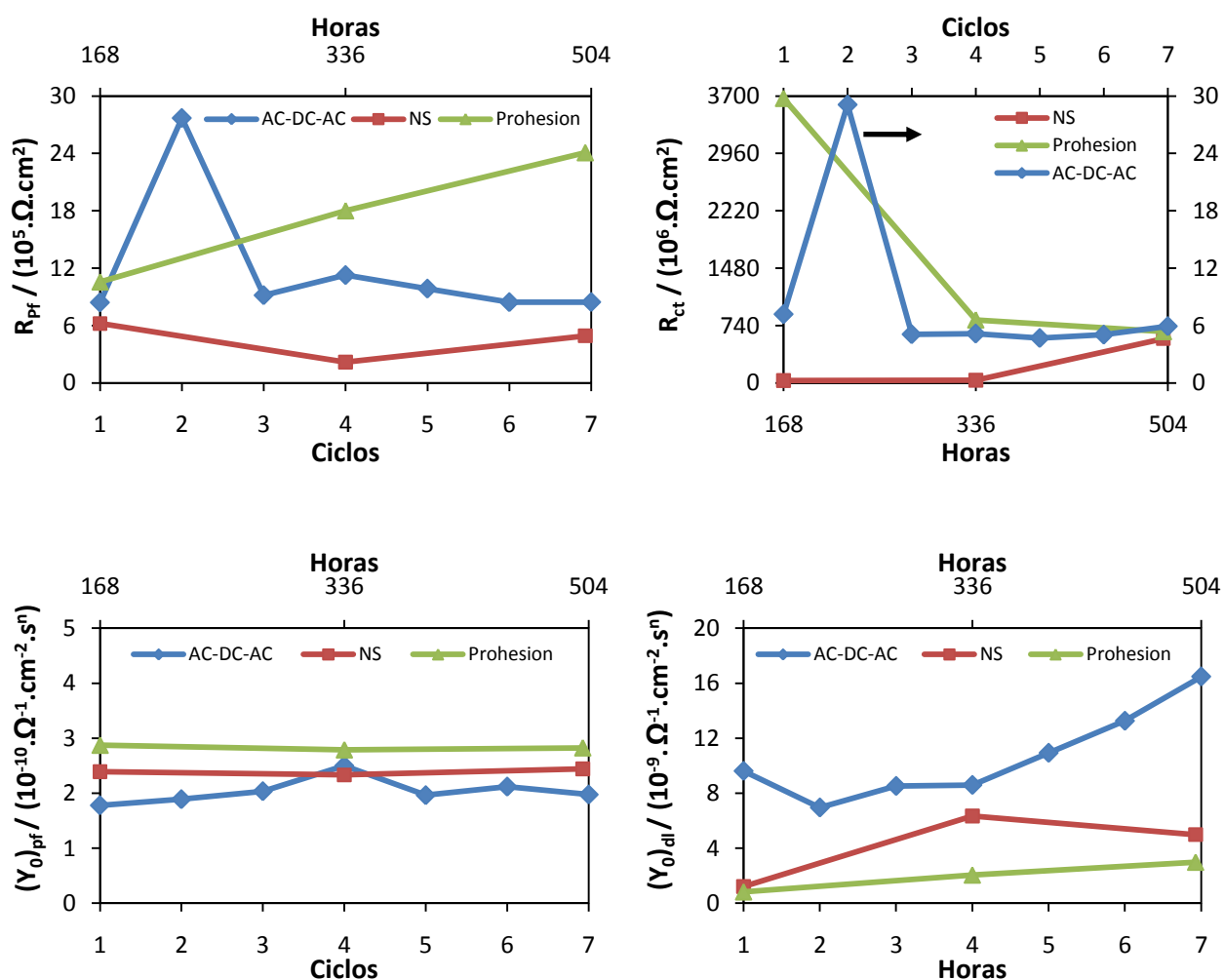


Figura 27 - Variação dos vários parâmetros de ajuste com o tempo de exposição em nevoeiro salino e prohesion e com o número de ciclos do método AC-DC-AC para o primário 3.

Tendo por base a figura 27, nota-se uma grande dispersão no valor da R_{ct} em ambos os métodos. Este facto pode estar relacionado com o mecanismo de protecção do primário. A protecção oferecida pelo fosfato de zinco consiste na passivação da superfície metálica, no entanto esta passivação é demorada. A presença de defeitos no primário irá reduzir as propriedades de protecção do mesmo, enquanto não ocorrer a passivação do substrato. Esta é uma explicação plausível para a dispersão verificada principalmente no valor da R_{ct} .

A resistência à formação de poros e a capacidade do filme apresentam praticamente os mesmos valores ao fim de 500 horas de exposição em nevoeiro salino e prohesion e após 7 ciclos de carga no método AC-DC-AC. Isto significa que existe correlação entre os dois métodos convencionais e o método AC-DC-AC, correlação essa que é válida apenas para aferir das características do revestimento (resistência à formação de poros e capacidade do filme) e não das propriedades anticorrosivas do mesmo, uma vez que não é possível estabelecer qualquer correlação entre os dois parâmetros que caracterizam a interface metal/primário.



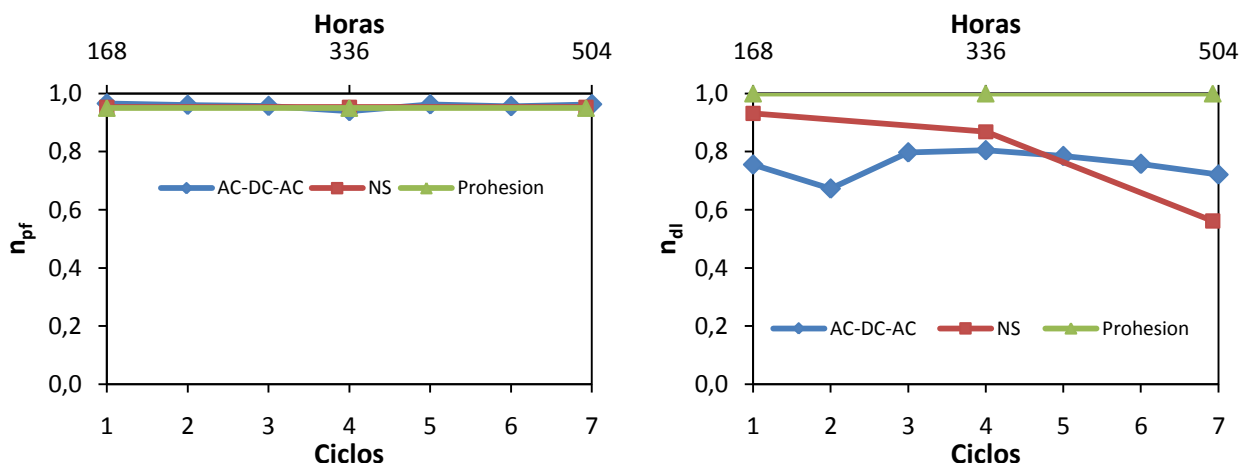


Figura 28 - Variação dos vários parâmetros de ajuste com o tempo de exposição em nevoeiro salino e prohesion e com o número de ciclos do método AC-DC-AC para o **primário 4**.

Analisando a figura 28, constata-se que a evolução da capacidade do filme é semelhante nos três métodos. Assim, pode afirmar-se que, em relação à capacidade do filme, 500 horas de exposição em nevoeiro salino e prohesion correspondem a 7 ciclos de carga. Relativamente aos parâmetros R_{ct} e $(Y_0)_{dl}$ torna-se difícil estabelecer qualquer correlação, uma vez que ao fim de 7 ciclos de carga os valores dos dois parâmetros diferem do método AC-DC-AC para os métodos convencionais. Contudo, o valor dos dois parâmetros é semelhante entre os dois métodos convencionais ao fim de 500 horas de exposição.

Salienta-se nos primeiros 3 ciclos de AC-DC-AC uma instabilidade no valor das duas resistências, algo que poderá ser explicado pela formação de um pequeno óxido que rapidamente é dissolvido, mantendo-se posteriormente constante o valor dos dois parâmetros até ao 7º ciclo de carga.

5 Conclusões

Foram comparadas criticamente duas estratégias diferentes de avaliação de revestimentos por pintura anticorrosivos, um método electroquímico recentemente proposto, método AC-DC-AC, e dois métodos de envelhecimento acelerado, um por nevoeiro salino e outro por prohesion. O envelhecimento foi seguido visualmente e por impedância electroquímica.

Foram ensaiados quatro primários: um primário aquoso formulado à base de resinas epoxídicas (Primário 1), um primário de base solvente formulado com resinas alquídicas modificadas (Primário 2) e um primário epoxídico de base solvente (Primário 3). Estes primários tiveram como pigmento anticorrosivo fosfato de zinco. Como Primário 4 foi seleccionado um primário epoxídico de base solvente tendo como pigmento anticorrosivo predominantemente alumínio.

O método AC-DC-AC permitiu o envelhecimento de todos os primários em menos de 24 horas. Por impedância electroquímica foi possível seguir as várias fases deste envelhecimento: penetração do electrólito nos poros do primário, aumento da capacidade da dupla camada na interface com o metal, diminuição da resistência à transferência de carga na interface metal/primário seguido de corrosão electroquímica.

Os resultados obtidos mostraram que para o primário aquoso (Primário 1) e para o primário alquídico (Primário 2) o nevoeiro salino não é o método mais adequado, originando uma penetração de sal ao fim de apenas 200 horas de exposição; o método prohesion apresenta resultados mais próximos da realidade.

Para o Primário 1, verificou-se que no método AC-DC-AC 7 ciclos de carga corresponderam aproximadamente a 200 horas de exposição em prohesion, no qual se obteve o mesmo valor da capacidade do filme.

Relativamente ao primário 2 verificou-se que 200 horas de exposição em nevoeiro salino corresponderam aproximadamente a 7 ciclos de carga no método AC-DC-AC quando é controlada a resistência à transferência de carga.

Quanto ao primário epoxídico de base solvente pigmentado com fosfato de zinco (Primário 3), existiu correlação entre os três métodos. Assim, 500 horas de exposição em prohesion e nevoeiro salino equivaleram aproximadamente a 7 ciclos de carga no método AC-DC-AC. No entanto, esta correlação só é válida relativamente à resistência à formação de poros e à capacidade do filme.

Os resultados obtidos para o primário epoxídico de base solvente pigmentado com alumínio (Primário 4) evidenciaram a existência de correlação entre os três métodos de caracterização. Desta forma, 500 horas de exposição em prohesion e nevoeiro salino equivaleram aproximadamente a 7 ciclos de carga no método AC-DC-AC, quando avaliada a capacidade do filme.

Os primários que tiveram melhor desempenho em nevoeiro salino foram o primário epoxídico de base solvente pigmentado com fosfato de zinco e o primário epoxídico de base solvente pigmentado com alumínio.

No prohesion todos os primários tiveram bom desempenho, dado o baixo nível de degradação.

No método AC-DC-AC foi o primário epoxídico de base solvente pigmentado com fosfato de zinco que apresentou a resistência à transferência de carga na interface metal/primário maior ao fim de 7 ciclos de carga, demonstrando assim o seu melhor desempenho.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

O objectivo da presente tese foi provocar o envelhecimento acelerado em quatro primários usando o novo método electroquímico, designado de método AC-DC-AC, e comparar com o envelhecimento produzido através dos métodos de nevoeiro salino e prohesion (normas ISO 9227 e ASTM G85 A5, respectivamente), fazendo a caracterização de todas as amostras ao longo do tempo visualmente e por espectroscopia de impedância electroquímica (EIS).

O objectivo da tese foi cumprido, estabelecendo-se sempre que possível uma correlação entre os métodos de envelhecimento acelerado convencionais e o novo método electroquímico.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

As dificuldades encontradas ao longo do trabalho estiveram relacionadas com alguns problemas de estabilidade ocorridos nos dados de impedância. Estes problemas persistiram mesmo recorrendo a uma gaiola de Faraday e deveram-se ao ruído provocado por uma instalação muito próxima da estação electroquímica.

Uma outra limitação encontrada foi a realização de ensaios de impedância na gama de frequência de 0,001 *Hz* a 3 *MHz*. Na zona de baixas frequências verificava-se constantemente uma grande dispersão nos dados de impedância, mesmo nos casos em que não havia ruído. Foi então que se percebeu que, sendo estes ensaios muito demorados, ao fim de algum tempo o papel de filtro encontrava-se seco e assim funcionava como isolante. Assim, foi necessário colocar umas pequenas gotas de electrólito no papel de filtro de 15 em 15 minutos, deixando de parte a hipótese de uma análise de EIS nesta gama de frequências ser realizada durante a noite, o que seria muito vantajoso dada a quantidade de amostras a serem analisadas.

Para trabalho futuro sugere-se a utilização de esquemas de pintura e a consequente comparação do envelhecimento provocado pelo método AC-DC-AC e pelos métodos de envelhecimento acelerados convencionais. A utilização de esquemas de pintura implicará forçosamente o aumento do potencial da polarização catódica, dado que um potencial de -2 V será certamente baixo para provocar a degradação do revestimento.

6.3 Apreciação final

O trabalho desenvolvido permitiu conhecer melhor o novo método electroquímico, o método AC-DC-AC. Este método revelou-se de extrema utilidade na avaliação dos primários, dado que ao fim de 24 h já era possível retirar conclusões acerca do desempenho anticorrosivo do primário.

Foi estabelecido sempre que possível uma correlação entre o método AC-DC-AC e os métodos convencionais, ou seja, um determinado número de ciclos no método AC-DC-AC corresponde a um determinado número de horas de exposição em nevoeiro salino e prohesion.

A correlação poderá ser útil à empresa na medida em que um determinado cliente poderá exigir que um determinado primário esteja em nevoeiro salino e prohesion um determinado número de horas (200, 500, etc.) e esse número de horas corresponde a um determinado número de ciclos no método AC-DC-AC que demora 24 horas.

7 Referências

- [1] Nguyen, T, Hubbard, TB, Pommersheim, JM, “Unified model for the Degradation of Organic Coatings on Steel in a Neutral Electrolyte.” *J. Coat. Technol.*, **68**, 45 (1996).
- [2] Manual de protecção anticorrosiva CIN, S.A.
- [3] Kjersnsmo, D, Kleven, K, Scheie, J, *Corrosion Protection*. Bording A/S, Copenhagen (2003).
- [4] Pospisil, J, Nespurek, S, “Photostabilization of Coatings. Mechanisms and Performance.” *Prog. Polym. Sci.*, 25-1261 (2000).
- [5] Knudsen, OO, Steinsmo, U, Bjordal, M, Nijjer, S, “Accelerated Testing: Correlation between Four Accelerated Tests and Five Years of Offshore Field Testing.” *J. Protect. Coat. Linings*, 52 (2001).
- [6] Bierwagen, G, Tallman, D, Li, J, He, L, Jeffcoate, C, “EIS Studies of Coated Metal in Accelerated Exposure.” *Prog. Org. Coat.*, **46**, 148 (2003).
- [7] Mansfeld, F, “Evaluation of Localized Corrosion Phenomena with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis.” *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 187 (1995).
- [8] Brett, A. M. O., Brett, C. M. A. *Electroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*. Coimbra: Almedina, apêndice 2, 1996.
- [9] Campos, I., Palomar-Pardavé, M., Amador, A., Villa Velázquez C., Hadad, J., “Corrosion behavior of boride layers evaluated by the EIS technique.” *Sciencedirect*, **253**, 9061-9066 (2007).
- [10] Gamry Instruments, “Basis of Electrochemical Impedance Spectroscopy”.
- [11] Suay, J. et al., “Rapid Assessment of Automotive Epoxy Primers by Electrochemical Techniques.” *J. Coat. Technol.*, **75**, 103 (2003).
- [12] García, S.J., Suay, J., “Anticorrosive properties of an epoxy-Meldrum acid cured system catalyzed by erbium III trifluoromethanesulfonate.” *Prog. Org. Coat.*, **57**, 319-331 (2006).
- [13] García, S.J., Suay, J., “Influence on the anticorrosive properties of the use of erbium (III) trifluoromethanesulfonate as initiator in an epoxy powder clearcoat.” *Corrosion Science*, **49**, 3256-3275 (2007).

- [14] Poelman, M., Olivier, M.-G., Gayarre, N., Petijean, J.-P., “Electrochemical study of different ageing tests for the evaluation of a cataphoretic epoxy primer on aluminium.” *Prog. Org. Coat.*, **54**, 55-62 (2005).
- [15] Bethencourt, M., Botana, F.J., Cano, M.J., Osuna, R.M., Marcos, M., “Lifetime prediction of waterborne acrylic paints with the AC-DC-AC method.” *Prog. Org. Coat.*, **49**, 275-281 (2004).
- [16] Rodríguez, M.T, Gracenea, J.J., García, S.J., Saura, J.J., Suay, J.J., “Testing the influence of the plasticizers addition on the anticorrosive properties of an epoxy primer by means of electrochemical techniques.” *Prog. Org. Coat.*, **50**, 123-131 (2004).
- [17] Zheludkevich, M.L., Yasakau, K.A., Bastos, A.C., Karavai, O.V., Ferreira, M.G.S., “On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings.” *Electrochemistry Communications*, **9**, 2622-2628 (2007).
- [18] Collazo, A., Pérez, C., Izquierdo, M., Merino, P., “Evaluation of environmentally friendly paints over weathering galvanised steel.” *Prog. Org. Coat.*, **46**, 197-210 (2003).
- [19] García, S.J., 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.” *Prog. Org. Coat.*, **57**, 273-281 (2006).
- [20] Raja, V.S., Gayathiri, M., Devi, R., Venugopal, A., Debnath, N.C., Giridhar, J., “Evaluation of blistering performance of pigmented and unpigmented alkyd coatings using electrochemical impedance spectroscopy.” *Surface and Coatings Technology*, **107**, 1-11 (1998).
- [21] Bonora, P.L., Deflorian, F., Fedrizzi, L., “Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion”. *Electrochimica acta*, **41**, 1073-1082 (1996).
- [22] Belmokre, K., Azzouz, N., Kermiche, F., Wery, M., “Corrosion study of carbon steel protect by a primer, by electrochemical impedance spectroscopy in 3 % NaCL medium and in a soil simulating solution”. *Materials and Corrosion*, **49**, 108-113 (1998).
- [23] Hollaender, J., C.A. Schiller, W. Strunz, “Food Addit. Contam. 14 (6-7) (1999) 617.
- [24] García, S.J., Rodríguez, M.T., Izquierdo, R., Suay, J., “Evaluation of cure temperature effects in cataphoretic automotive primers by electrochemical techniques.” *Prog. Org. Coat.*, **60**, 303-311 (2007).

- [25] Loveday, D., Peterson, P., Rodgers, B., “Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy.” *Gamry Instruments*.

Anexo 1 Ensaios de Nevoeiro Salino e Prohesion para os Diferentes Primários

Tabela A1.1 - Ensaios de nevoeiro salino e prohesion para o primário 1.

	Tempo de ensaio (h)	Data de introdução	Corrosão	Corrosão no corte	Empolamento	Empolamento no corte
			NP EN ISO 4628-3 (*)	ISO 4628-8	NP EN ISO 4628-2 (**)	ISO 4628-8
Nevoeiro Salino	72	27-04-2009	Ri0	0,25 mm (esc.)	1(S2)	0
	140	30-04-2009	Ri1	0,25 mm (esc.)	2(S2)	2 mm
	230	04-05-2009	Ri2	0,5 mm (esc.)	3(S2/S3)	3 mm
	400	25-05-2009	Ri2	1,25 mm	4(S3)	6 mm
	520	01-06-2009	Ri3	1,25 mm	4(S3)	7 mm
Prohesion	72	27-04-2009	Ri0	No corte	0	1 mm
	140	30-04-2009	Ri0	No corte	0	2 mm
	230	04-05-2009	Ri0	No corte	0	4 mm
	400	25-05-2009	Ri0	No corte	0	6 mm
	520	01-06-2009	Ri0	No corte	0	8 mm

(*)

Grau de corrosão	Ri 0	Ri 1	Ri 2	Ri 3	Ri 4	Ri 5
Área corroída (%)	0	0,05	0,5	1	8	40 a 50

(**)

Quantidade de empolamentos	2	3	4	5
Dimensão dos empolamentos	S2	S3	S4	S5

Tabela A1.2 - Ensaio de nevoeiro salino e prohesion para o primário 2.

	Tempo de ensaio (h)	Data de introdução	Corrosão	Corrosão no corte	Empolamento	Empolamento no corte
			NP EN ISO 4628-3	ISO 4628-8	NP EN ISO 4628-2	ISO 4628-8
Nevoeiro Salino	72	27-04-2009	Ri0	0,25 mm (esc.)	4(S2)	-
	140	30-04-2009	Ri1	0,25 mm (esc.)	4(S2)	-
	230	04-05-2009	Ri2 (esc.)	0,5 mm (esc.)	4(S2/S3)	-
Prohesion	72	27-04-2009	Ri0	No corte (esc.)	0	0
	140	30-04-2009	Ri0	No corte (esc.)	0	2 mm
	230	04-05-2009	Ri0	No corte (esc.)	0	4 mm

Tabela A1.3 - Ensaio de nevoeiro salino e prohesion para o primário 3.

	Tempo de ensaio (h)	Data de introdução	Corrosão	Corrosão no corte	Empolamento	Empolamento no corte
			NP EN ISO 4628-3	ISO 4628-8	NP EN ISO 4628-2	ISO 4628-8
Nevoeiro Salino	72	27-04-2009	Ri0	No corte	0	2 mm
	140	30-04-2009	Ri0	0,25 mm	0	3 mm
	230	04-05-2009	Ri0	0,5 mm	0	4 mm
	400	25-05-2009	Ri0	1 mm	0	4 mm
	520	01-06-2009	Ri0	1 mm	0	4 mm
Prohesion	72	27-04-2009	Ri0	No corte	0	0
	140	30-04-2009	Ri0	No corte	0	3 mm
	230	04-05-2009	Ri0	No corte	0	6 mm
	400	25-05-2009	Ri0	No corte	0	9 mm
	520	01-06-2009	Ri0	No corte	0	9 mm

Tabela A1.4 - Ensaio de nevoeiro salino e prohesion para o primário 4.

	Tempo de ensaio (h)	Data de introdução	Corrosão	Corrosão no corte	Empolamento	Empolamento no corte
			NP EN ISO 4628-3	ISO 4628-8	NP EN ISO 4628-2	ISO 4628-8
Nevoeiro Salino	72	27-04-2009	Ri0	No corte	0	0
	140	30-04-2009	Ri0	No corte	0	2 mm (pontual)
	230	04-05-2009	Ri0	No corte	0	4 mm (pontual)
	400	25-05-2009	Ri0	0,25 mm	0	5 mm
	520	01-06-2009	Ri0	0,25 mm (esc.)	0	6 mm
Prohesion	72	27-04-2009	Ri0	No corte	0	0
	140	30-04-2009	Ri0	No corte	0	3 mm
	230	04-05-2009	Ri0	No corte	0	6 mm
	400	25-05-2009	Ri0	No corte	0	10 mm
	520	01-06-2009	Ri0	No corte	0	13 mm

Anexo 2 Valor dos Parâmetros de Ajuste da Constante de Tempo do Pigmento

2.1 Nevoeiro Salino

Tabela A2.1 - Valores dos parâmetros relacionados com a constante de tempo do pigmento ajustados com base no circuito da Figura 14 para o nevoeiro salino.

	CPE _{pi}		R _{pi} / (10 ⁶ .Ω.cm ²)
	Y ₀ / (10 ⁻¹⁰ .Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ⁿ)	n	
Primário 1			
Após 48 horas	-	-	-
Após 200 horas	-	-	-
Primário 2			
Após 48 horas	23,2	0,59	45,60
Após 200 horas	-	-	-
Primário 3			
Após 168 horas	6,38	0,74	3,49
Após 500 horas	42,40	0,56	39,97
Primário 4			
Após 168 horas	9,73	0,72	4,16
Após 500 horas	9,51	0,75	7,95

2.2 Prohesion

Tabela A2.2 - Valores dos parâmetros relacionados com a constante de tempo do pigmento ajustados com base no circuito da Figura 14 para o prohesion.

	CPE _{pi}		R _{pi} / (10 ⁶ .Ω.cm ²)
	Y ₀ / (10 ⁻¹⁰ .Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ⁿ)	n	
Primário 1			
Após 48 horas	4,56	0,78	13,03
Após 200 horas	5,57	0,72	9,14
Primário 2			
Após 48 horas	7,44	0,69	57,30
Após 200 horas	8,66	0,67	57,40
Primário 3			
Após 168 horas	5,77	0,75	5,56
Após 500 horas	4,64	0,74	1,12
Primário 4			
Após 168 horas	8,58	0,73	6,44
Após 500 horas	2,86	0,85	8,42

Anexo 3 Diagramas de Nyquist

De seguida, encontram-se os diagramas de Nyquist referentes aos diferentes métodos, onde as medidas de impedância efectuaram-se na gama de frequência de 0,1 Hz a 3 MHz.

3.1 Nevoeiro Salino

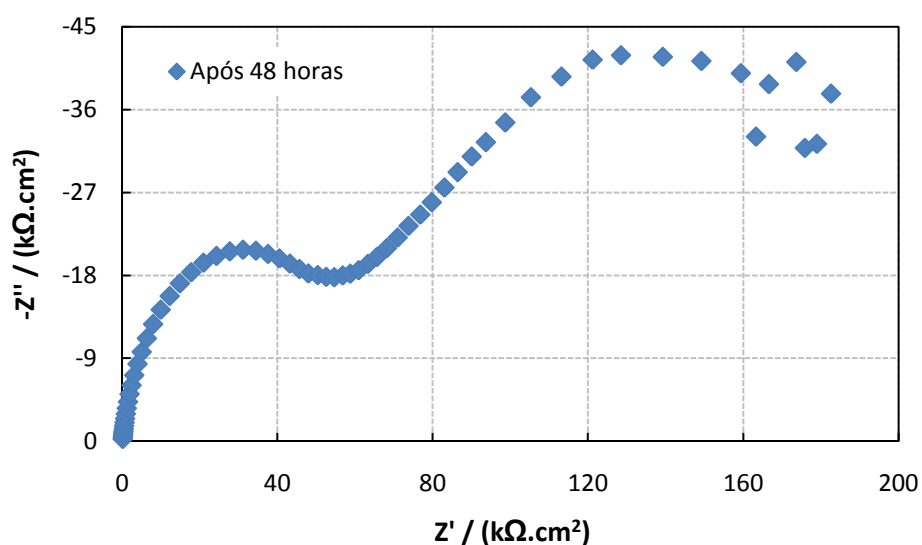


Figura A3.1 - Diagrama de Nyquist para o primário 1 após 48 h de exposição em nevoeiro salino.

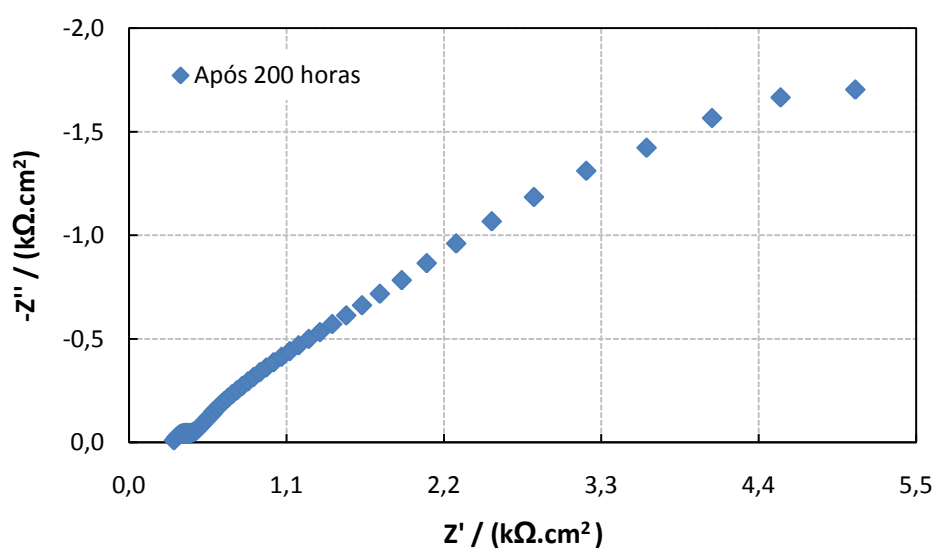


Figura A3.2 - Diagrama de Nyquist para o primário 1 após 200 h de exposição em nevoeiro salino.

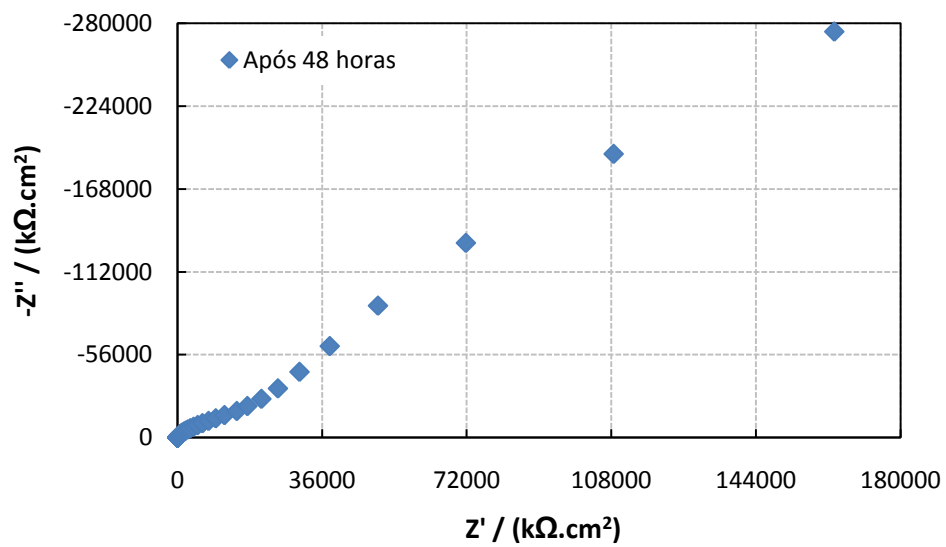


Figura A3.3 - Diagrama de Nyquist para o primário 2 após 48 h de exposição em nevoeiro salino.

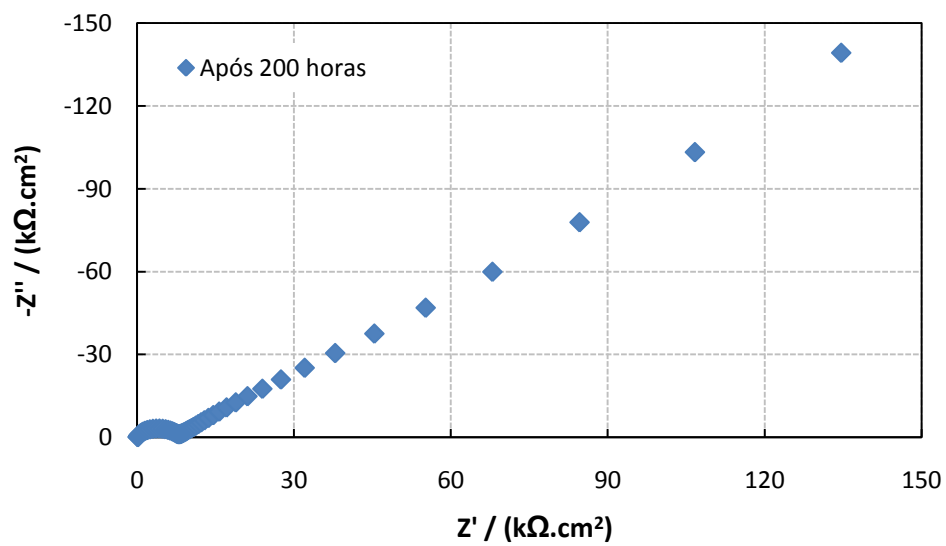


Figura A3.4 - Diagrama de Nyquist para o primário 2 após 200 h de exposição em nevoeiro salino.

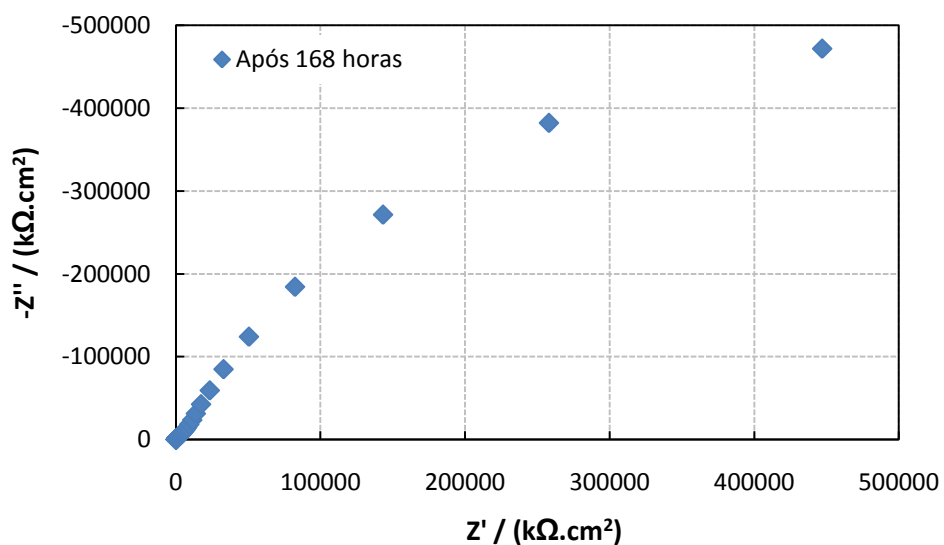


Figura A3.5 - Diagrama de Nyquist para o primário 3 após 168 h de exposição em nevoeiro salino.

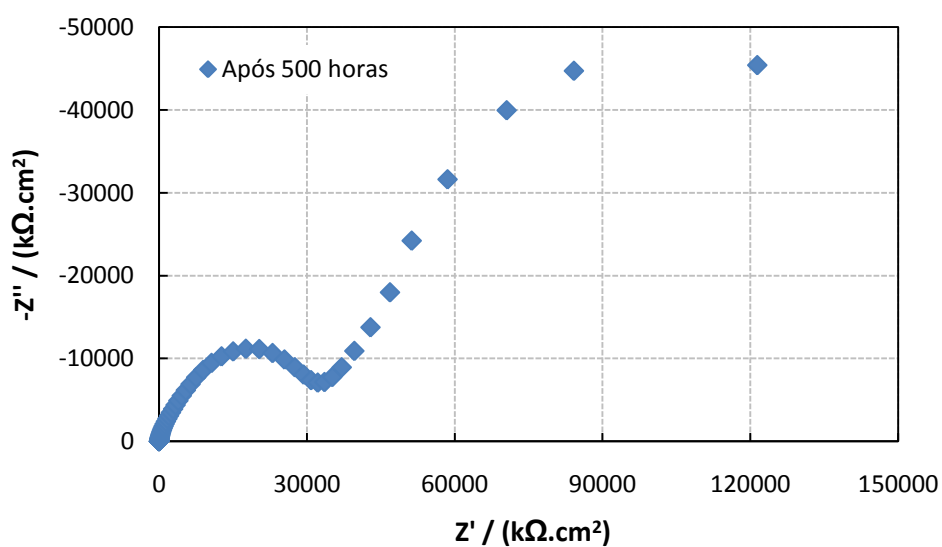


Figura A3.6 - Diagrama de Nyquist para o primário 3 após 500 h de exposição em nevoeiro salino, onde as medidas de impedância efectuaram-se na gama de frequência de 0,001 Hz a 3 MHz.

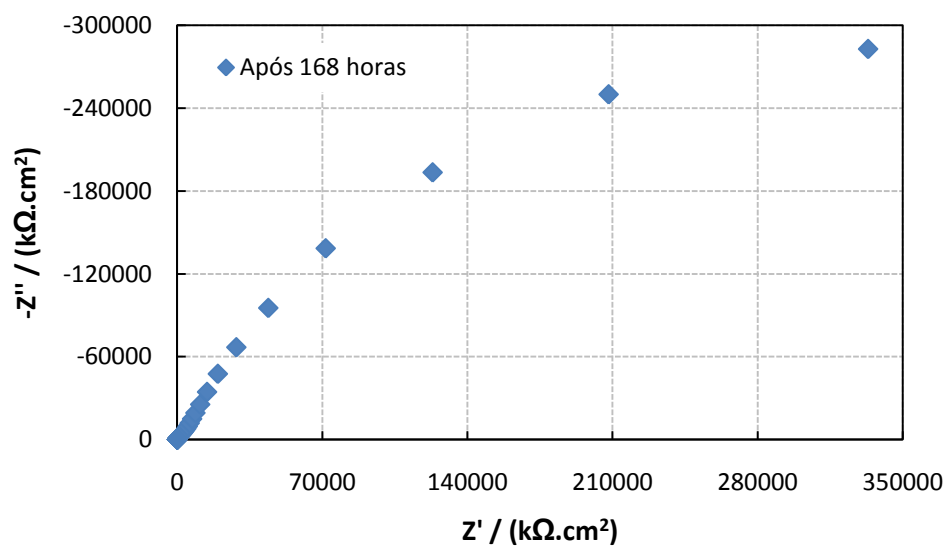


Figura A3.7 - Diagrama de Nyquist para o primário 4 após 168 h de exposição em nevoeiro salino.

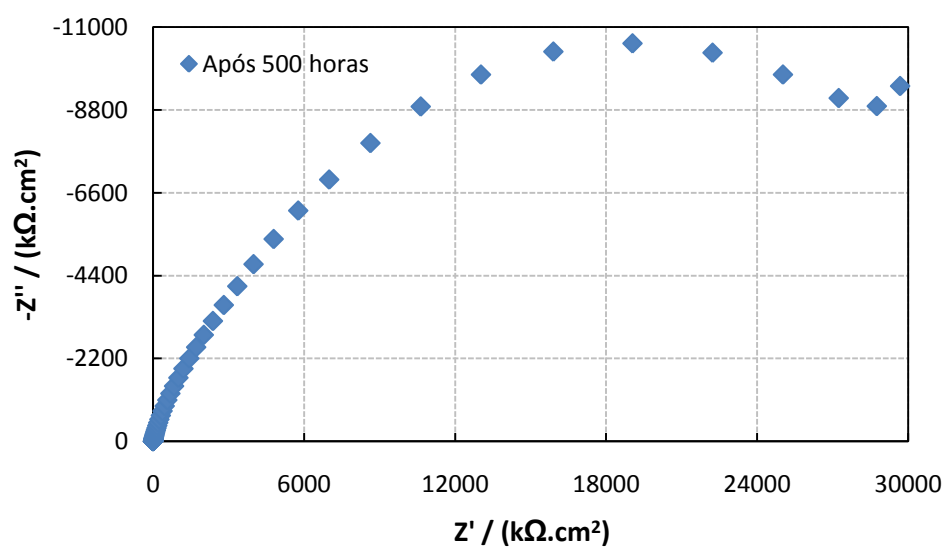


Figura A3.8 - Diagrama de Nyquist para o primário 4 após 500 h de exposição em nevoeiro salino.

3.2 Prohesion

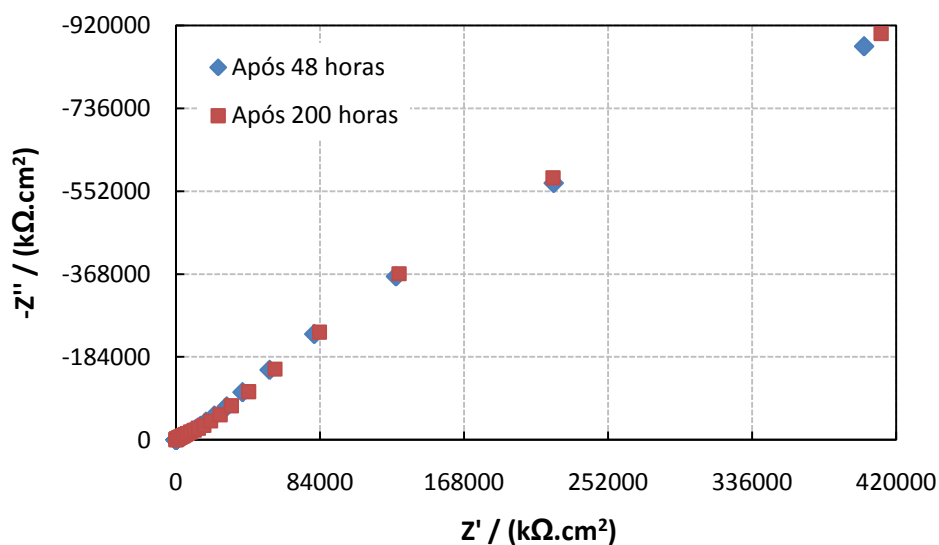


Figura A3.9 - Diagrama de Nyquist para o primário 1 após 48 e 500 h de exposição em prohesion.

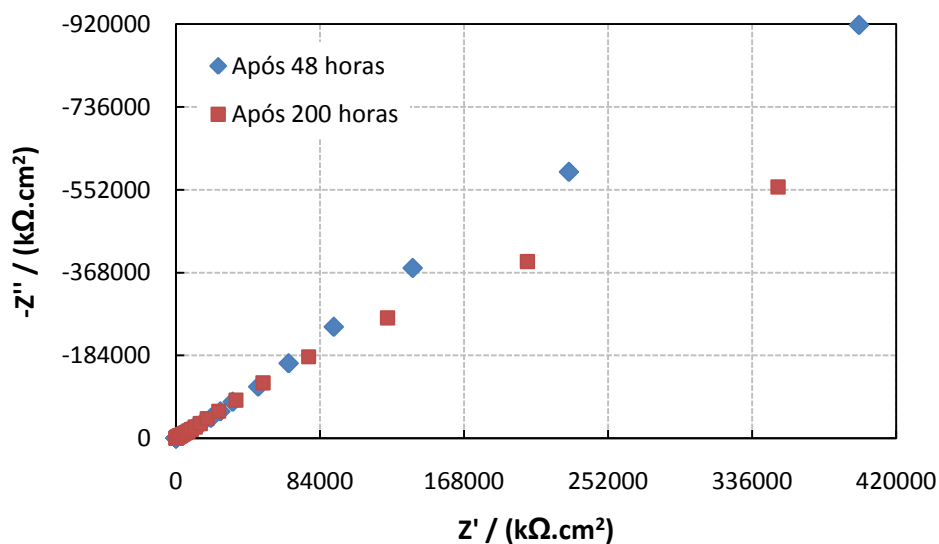


Figura A3.10 - Diagrama de Nyquist para o primário 2 após 48 e 500 h de exposição em prohesion.

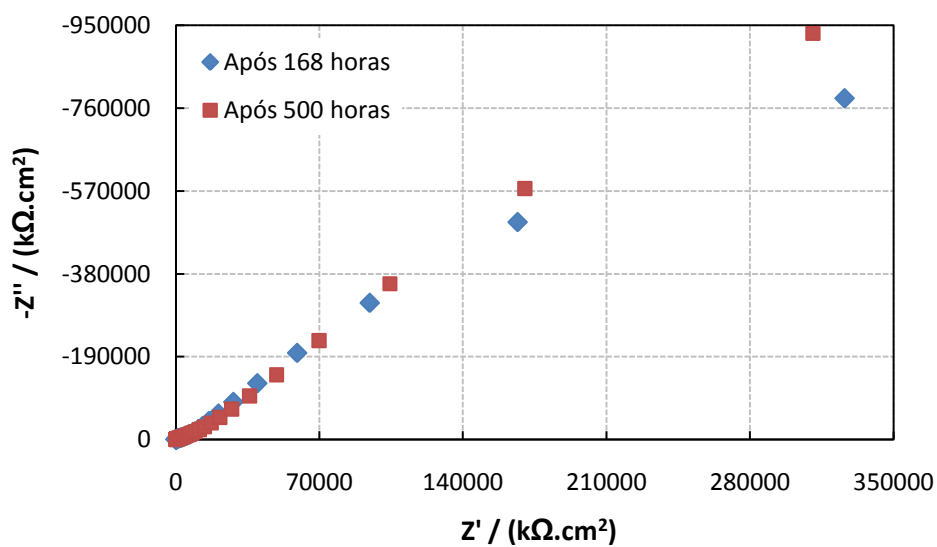


Figura A3.11 - Diagrama de Nyquist para o primário 3 após 168 e 500 h de exposição em prohesion.

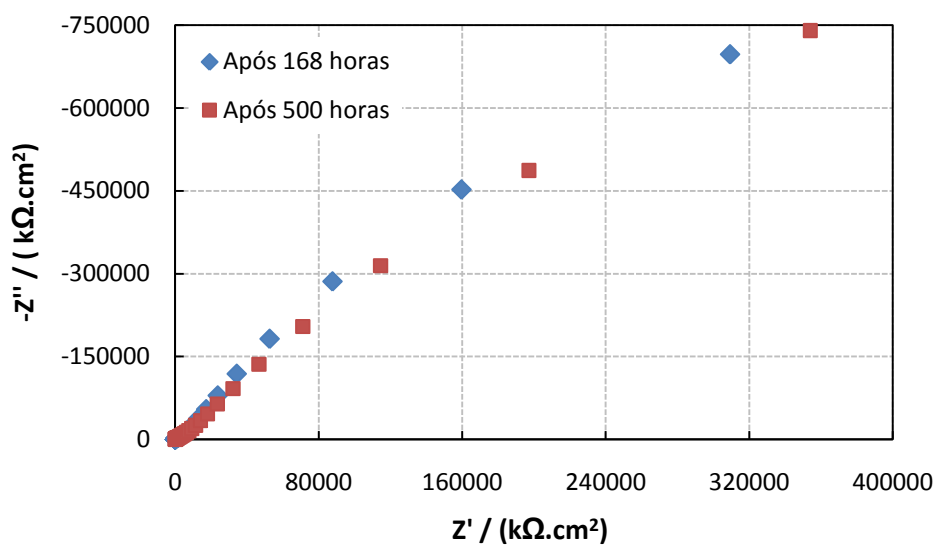


Figura A3.12 - Diagrama de Nyquist para o primário 4 após 168 e 500 h de exposição em prohesion.

3.3 Método AC-DC-AC

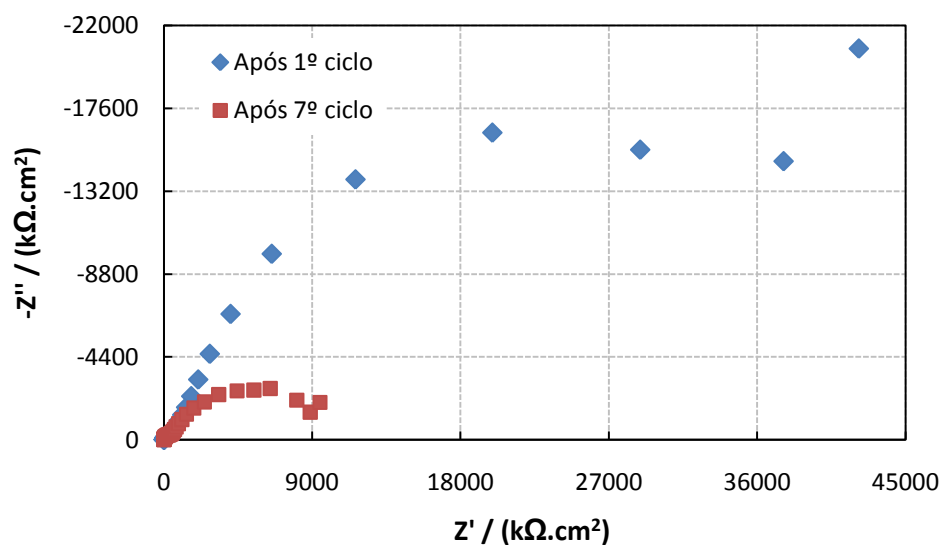


Figura A3.13 - Diagrama de Nyquist para o primário 1 após 1 e 7 ciclos de AC-DC-AC.

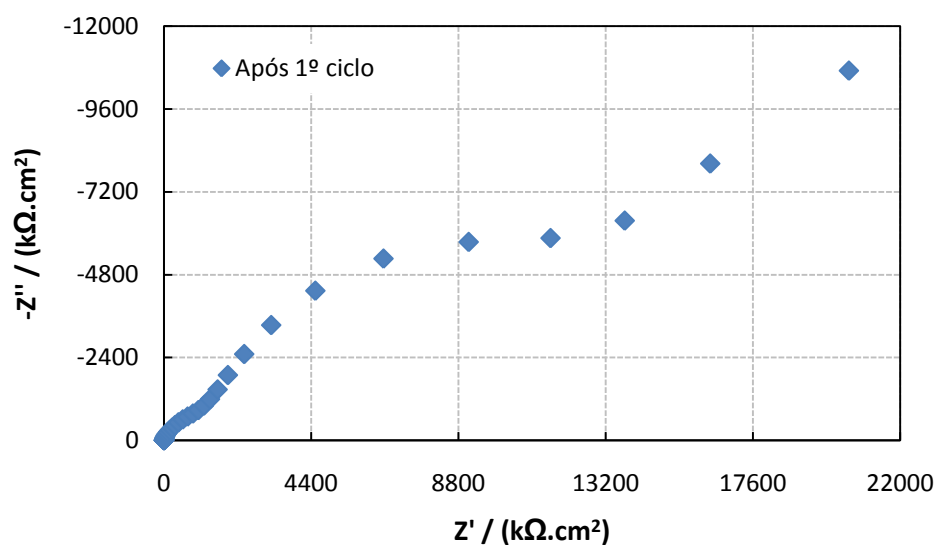


Figura A3.14 - Diagrama de Nyquist para o primário 2 após 1 ciclo de AC-DC-AC.

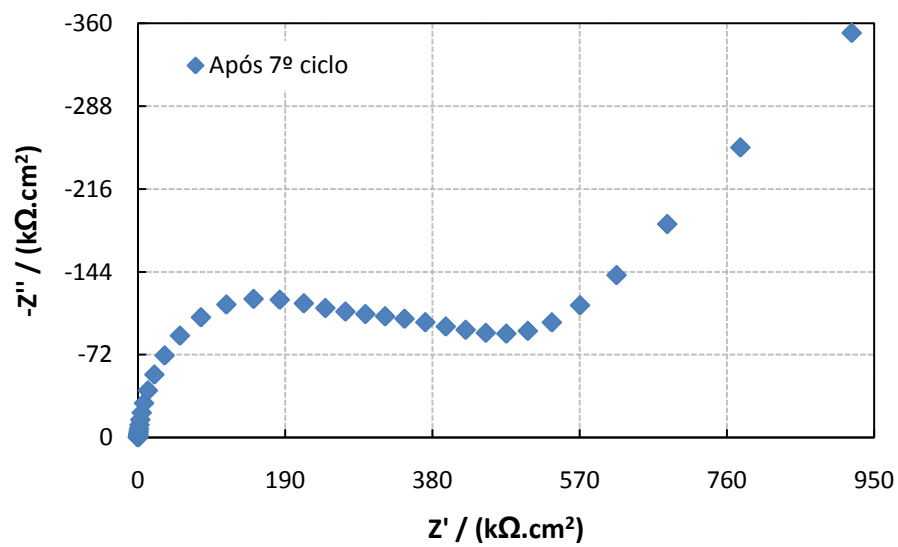


Figura A3.15 - Diagrama de Nyquist para o primário 2 após 7 ciclos de AC-DC-AC.

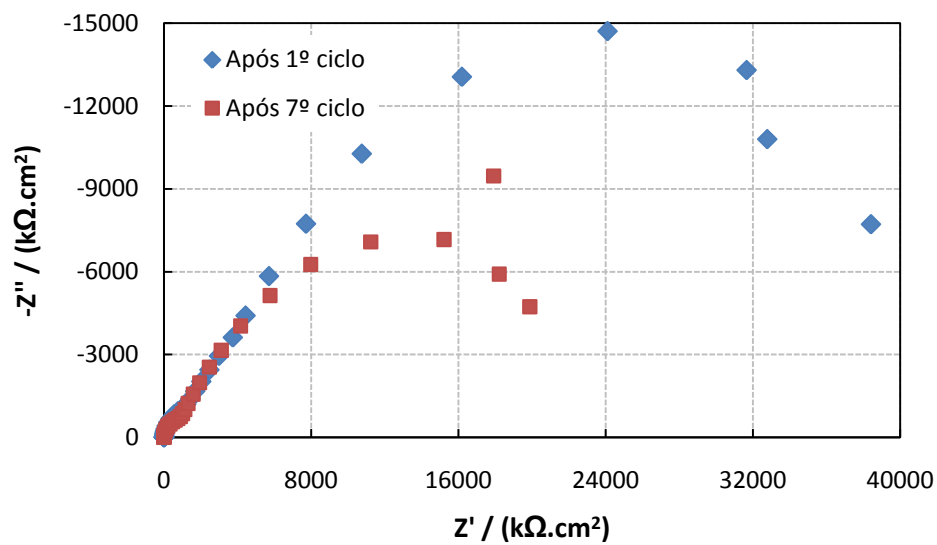


Figura A3.16 - Diagrama de Nyquist para o primário 3 após 1 e 7 ciclos de AC-DC-AC.

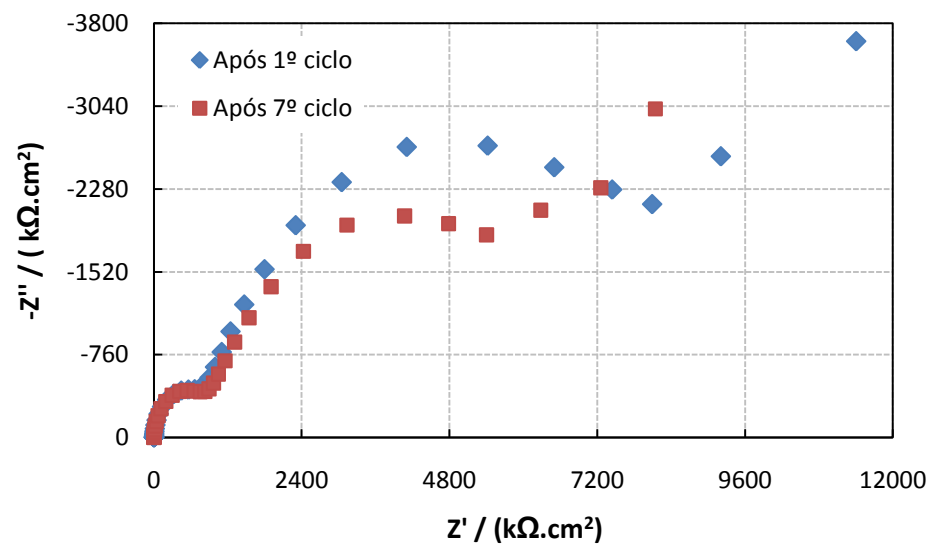
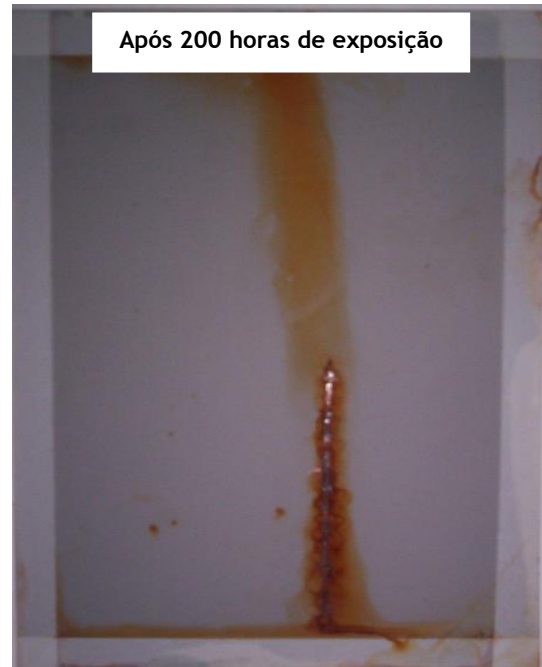


Figura A3.17 - Diagrama de Nyquist para o primário 4 após 1 e 7 ciclos de AC-DC-AC.

Anexo 4 Fotos dos Primários em Nevoeiro Salino



(a) Primário 1



(b) Primário 2



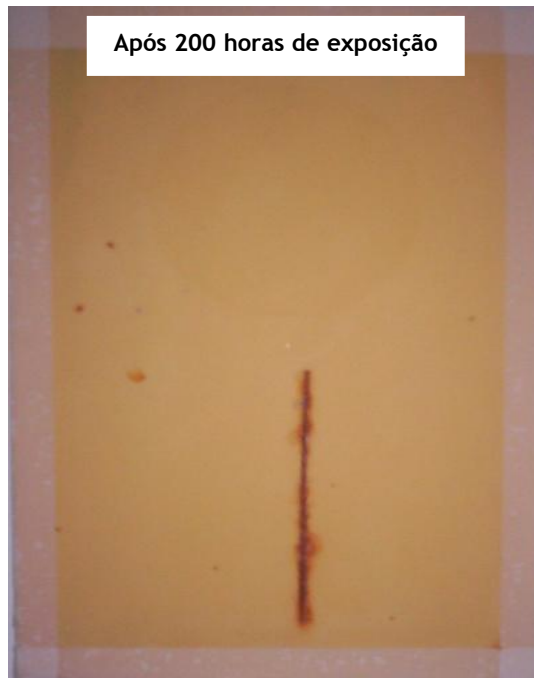
(c) Primário 3



(d) Primário 4

Figura A4.1 - Fotografias dos primários após exposição em nevoeiro salino.

Anexo 5 Fotos dos Primários em Prohesion



(a) Primário 1



(b) Primário 2



(c) Primário 3



(d) Primário 4

Figura A5.1 - Fotografias dos primários após exposição em prohesion.