

**1.º PRÉMIO 5.ªs JORNADAS
EX-AEQUO**

USO DE POLÍMEROS CONDUTORES NA PROTECÇÃO CATÓDICA EM ESTRUTURAS DE AÇO

V. Gonçalves⁽¹⁾, A. Mendes⁽¹⁾, J. Machado⁽³⁾, F. Oliveira⁽³⁾, J. Nogueira⁽³⁾ e H. Aguilár Ribeiro⁽¹⁾

Artigo submetido em Julho de 2008 e aceite em Fevereiro de 2009

RESUMO

O objectivo do presente estudo é o desenvolvimento de um primário de protecção catódica com menor conteúdo em zinco e assim com menor custo, recorrendo a resinas condutoras eléctricas. Para tal, usou-se uma resina com base numa polianilina na sua forma condutora (*Emeraldine salt Long chain, grafted to Lignin*) na formulação dum primário epóxico de alto conteúdo em zinco (primário com 93 % (p/p) de zinco metálico na película seca – nível I) conforme especificado na SSPC (Steel Structures Paint Council) – Paint Specification No. 20. Foi produzida uma formulação com menos 20 % (p/p) de zinco relativamente à formulação original, incorporando-se 3 % (p/p) de polianilina.

A caracterização dos primários em termos de propriedades anticorrosivas foi realizada recorrendo a duas técnicas distintas: (i) ensaios de exposição em nevoeiro salino e (ii) um método recente baseado na técnica de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), método AC-DC-AC. Este último 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 pelas duas técnicas foram concordantes.

Os resultados obtidos indicam ainda 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: Corrosão, EIS, Polianilina, Protecção Catódica, AC-DC-AC

USE OF CONDUCTIVE POLYMERS IN THE CATHODIC PROTECTION OF STEEL STRUCTURES

ABSTRACT

The objective of this study is the development of an anticorrosive primer with less zinc content. Partial substitution of zinc by electrical conductive resins should render the process more cost effective. In the present work, a standard epoxy coating with a high zinc content (93 wt. % as specified in the Steel Structures Paint Council), was used as a starting formulation in which part of the zinc was replaced by a resin based polyaniline (*Emeraldine salt Long chain, grafted to Lignin*). This new formulation was produced with less 20 wt. % of zinc regarding the standard formulation, and the addition of 3 wt. % of polyaniline. The coating characterization, concerning the anticorrosive properties, was performed using two distinct techniques: (i) salt fog spray test and (ii) a new technique based on electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the so-called AC-DC-AC method. This technique proved to be accurate and much faster (in less 24 hours) than salt fog spray tests; similar results were obtained for the two methods.

Based on the results, it was observed that coatings with polyaniline perform 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

1. INTRODUÇÃO

Actualmente, a protecção catódica por pintura de estruturas de aço é feita com recurso a primários com zinco metálico [1]. O zinco introduzido na película de tinta funciona como ânodo sacrificado, evitando ou minimizando a corrosão da estrutura de

aço. No entanto, esta funcionalidade só ocorre se a tinta for electricamente condutora. Uma vez que as películas de tinta à base de polímeros orgânicos não são condutoras, é necessário introduzir na formulação uma elevada quantidade de zinco, assegurando desta forma a condução de corrente eléctrica através das partículas de zinco [1-4]. Nos últimos anos verificou-se um aumento

⁽¹⁾ LEPAE - Dept. de Eng. Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

⁽²⁾ Associação Rede de Competência em Polímeros, Rua Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

⁽³⁾ CIN - Corporação Industrial do Norte, Estrada Nacional 13 (Km 6), 4471-909 Maia, Portugal

⁽⁴⁾ A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: eq02083@fe.up.pt

significativo do preço deste metal, pondo em risco a viabilidade económica da sua utilização em sistemas de protecção catódica por pintura. Deste modo, o objectivo do presente estudo é o desenvolvimento de um primário com menor conteúdo em zinco, e assim com menor custo, recorrendo para tal à substituição parcial do metal por polímeros condutores. Estes materiais têm atraído a atenção de inúmeros investigadores, tanto pela importância científica, como pelo seu potencial em diversas aplicações tecnológicas. De facto, a combinação das propriedades mecânicas e o comportamento eléctrico de alguns polímeros, semelhante ao de metais e semicondutores inorgânicos, tornam alguns destes materiais muito promissores na aplicação descrita no presente trabalho. As polianilinas (PANI), e mais concretamente o sal de esmeraldina, possuem elevada condutividade eléctrica, para além de apresentarem uma boa estabilidade química. No entanto, o custo associado a esta matéria prima é elevado quando comparado com o custo associado ao metal zinco [5]. Esta classe de polímeros apresenta ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia principal, sendo esta formada por átomos de carbono e hidrogénio. Os electrões π conjugados podem então deslocar-se ao longo da sequência de átomos de carbono da molécula, contribuindo desta forma para a corrente eléctrica. Alguns estudos sugerem ainda que, para além de assegurarem a continuidade eléctrica no primário, os polímeros desempenham um papel importante no desenvolvimento de propriedades barreira da película de tinta [6,7,8].

No que se refere à polianilina, estudos realizados por Wessling and Posdorfer [9], Santos *et al.* [10], Kraljić *et al.* [11], Mengoli *et al.* [12], Kinlen *et al.* [13], e mais recentemente por Saravan *et al.* [14], Sathiyarayanan *et al.* [15,16] e Syed *et al.* [17] demonstraram que o uso deste polímero na sua forma condutora (sal esmeraldina) melhora o desempenho de primários de protecção catódica. O presente trabalho pretende demonstrar a aplicabilidade da esmeraldina num primário em que se reduziu significativamente o teor em zinco. A caracterização da nova formulação em termos de propriedades anticorrosivas foi realizada pela técnica de nevoeiro salino e por um método expedito de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), o método AC-DC-AC desenvolvido por Hollaender *et al.* [18] e adaptado muito recentemente ao estudo de revestimentos de estruturas metálicas por Suay *et al.* [8].

2. METODOLOGIA

2.1. Material

No presente trabalho reproduziu-se um primário epóxico de alto conteúdo em zinco (primário com 93 % (p/p) de zinco metálico na película seca – nível I) conforme especificado na SSPC (Steel Structures Paint Council) – Paint Specification No. 20.

Este primário é constituído por dois componentes, a resina epóxida (componente 1) e o endurecedor de poliamida (componente 2). Foi produzida uma formulação com menos 20 % (p/p) de zinco relativamente à formulação original, e introduziu-se 3 % (p/p) de polianilina (*Emeraldine salt Long chain, grafted to Lignin*) (Figura 1).

No que se refere à incorporação da polianilina na formulação do novo primário, foi necessário estudar previamente a compatibilidade desta com a resina. A insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos comuns é a principal causa de dificuldade no seu processamento. 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 nesta mistura, verificou-se que o seu grau de dispersão na resina epóxida era ainda insuficiente. Deste modo, recorreu-se ao processo de moagem com esferas de vidro para obtenção do grau de dispersão adequado.

O primário assim formulado foi posteriormente aplicado com uma pistola convencional em chapas de aço. Para os ensaios de nevoeiro salino utilizaram-se chapas de (10 x 15 x 0,3) cm (3 amostras) e para os ensaios electroquímicos (EIS) chapas de (10 x 7,5 x 0,3) cm (3 amostras).

Em algumas amostras, aplicou-se uma tinta epóxida (resina) / poliamida (endurecedor) sobre o primário para avaliar a protecção anticorrosiva com e sem tinta de acabamento. Este segundo revestimento foi aplicado 24 horas após a aplicação do primário e seguiu o mesmo procedimento de aplicação daquele. De referir que antes da aplicação do primário, as chapas de aço sofreram um tratamento de superfície por decapagem com jacto abrasivo ao grau Sa2^{1/2} segundo a norma ISO 8501-1. Finalmente, as amostras foram acondicionadas durante 7 dias numa estufa a 23 °C e 54 % de humidade [19]. A espessura seca média obtida para as diferentes amostras sem tinta de acabamento (só primário) foi de (50 ± 5) μm e com tinta de acabamento de (100 ± 9) μm (espessura apenas da tinta de acabamento).

A avaliação das propriedades anticorrosivas foi realizada recorrendo a ensaios de exposição acelerada em nevoeiro salino e de espectroscopia de impedância electroquímica (método AC-DC-AC), como descrito a seguir.

2.2. Métodos e equipamento

2.2.1. Nevoeiro salino

Os ensaios de nevoeiro salino foram realizados segundo a norma ISO 9227. Segundo esta norma os provetes devem ser sujeitos a uma atmosfera salina (solução electrolítica constituída por 5 % de NaCl) e a uma temperatura de 35 °C. Após aplicação dos primários, os provetes permaneceram em exposição durante 1000 horas na câmara de nevoeiro salino.

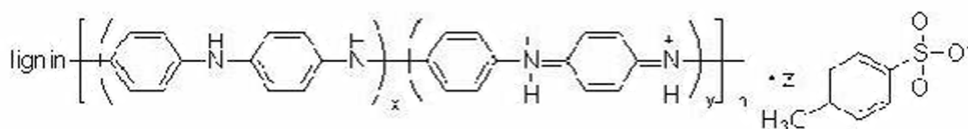


Fig. 1 – Estrutura química da polianilina utilizada.

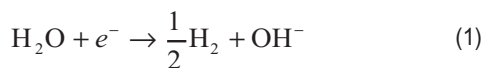
2.2.2. Método AC-DC-AC

Os ensaios EIS (método AC-DC-AC) foram realizados num potenciostato IM6eX da marca Zahner-elektrok (Figura 2), com controlo potenciostático e em potencial de circuito aberto. 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 do sistema electroquímico). Como solução de electrólito utilizou-se $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4$ de concentração 0,1 M. A área de cada amostra exposta ao electrólito foi de aproximadamente 19,6 cm^2 .

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 as seguintes, ver Figura 3:

1. Ensaio de EIS sob potencial de circuito aberto, obtendo-se o estado inicial do revestimento.
2. Polarização catódica durante um tempo (120 s) e potencial definido (-2 V), tendo por objectivo induzir a delaminação do revestimento.
3. Fase de estabilização. É nesta etapa que o potencial de corrosão estabiliza.
4. Novo ensaio de EIS para se conhecer o novo estado do revestimento e do substrato.

A degradação do revestimento é provocada por polarização catódica. Os fenómenos de hidrólise alcalina e a formação de H_2 e OH^- (Equação (1)) na interface revestimento/substrato decorrentes dessa polarização produzem uma perda de aderência do revestimento [8,20,21], a qual é avaliada durante a segunda etapa de EIS (ver Figura 3). De facto, a formação de hidrogénio e a alteração da superfície metálica em meio básico estão na origem na delaminação do revestimento. No entanto, a reacção que induz o fenómeno de delaminação só ocorre se o electrólito for capaz de penetrar o revestimento e alcançar a interface. Isto dependerá das propriedades barreira do revestimento e da sua aderência ao substrato, assim como do potencial aplicado. Desta forma, a avaliação da qualidade do revestimento é efectuada com base na ocorrência ou não da reacção catódica representada pela Equação (1). 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.



2.2.3. Interpretação do circuito eléctrico equivalente

A interpretação dos resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica pode ser efectuada através do ajuste dos dados experimentais a um circuito eléctrico equivalente. Esse circuito é constituído por uma combinação de resistências e capacitâncias, apresentando a mesma impedância que o sistema electroquímico em análise. O análogo eléctrico usado frequentemente na modelização de espectros EIS para as amostras só com primário é apresentado na Figura 4 [22] que corresponde ao processo electroquímico na superfície do revestimento condutor. Por outro lado, quando passamos para as amostras com acabamento, passamos a ter efeito barreira (Figura 5) [23]:

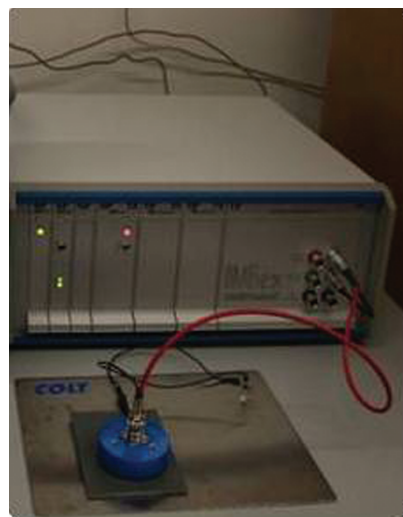


Fig. 2 – Fotografia da instalação experimental.

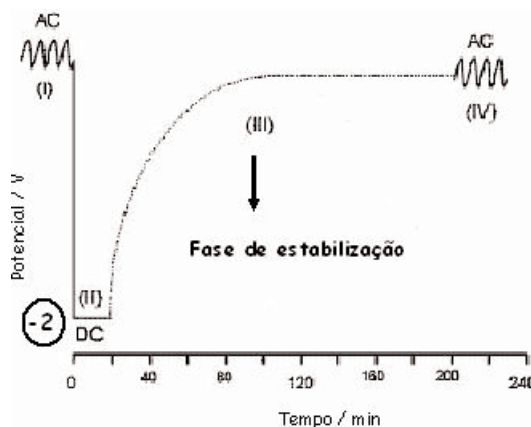


Fig. 3 – Fases constituintes do método AC-DC-AC adaptado de [8].

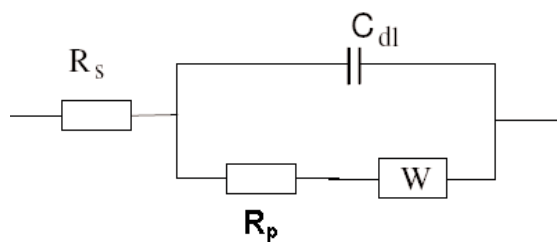


Fig. 4 – Circuito equivalente para a modelização dos espectros EIS para as amostras só com primário.

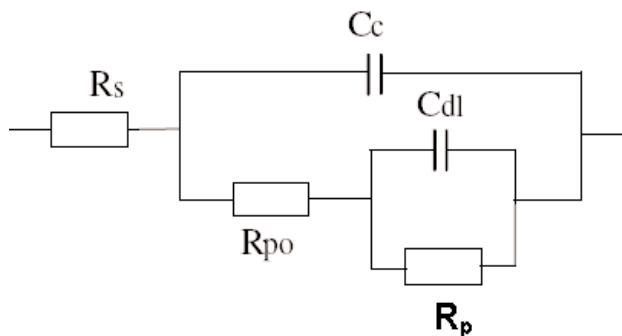


Fig. 5 – Circuito equivalente para a modelização dos espectros EIS para as amostras com primário e acabamento.

De acordo com a Figura 4, a resistência à polarização, R_p , e a capacitância de dupla camada, C_{dl} , são parâmetros relacionados com a interface metal/revestimento, 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 do metal (aço). A C_{dl} é uma medida associada à área de delaminação do revestimento. Este parâmetro, indicativo da existência de corrosão na superfície metálica [8,20,21,26], 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 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. Estes dois parâmetros são acompanhados de uma componente difusional (difusão de Warburg) nas zonas das baixas frequências. Esta representa a transferência de massa (difusão) das espécies electroactivas que se aproximam ou afastam da superfície do eléctrodo [23].

No entanto, quando falamos no circuito equivalente para a modelização dos espectros EIS para as amostras com primário e acabamento existem mais dois parâmetros, R_{po} e C_c .

A resistência R_{po} é a resistência da solução contida dentro dos poros da tinta. O valor deste parâmetro relaciona-se com o

número de poros e canais perpendiculares à superfície do substrato metálico, canais esses que permitirão ao electrólito alcançar a interface metal/revestimento [24,26,27]. Normalmente, com o aumento do tempo de exposição ao electrólito, o R_{po} diminui, ou seja, a quantidade de solução contida na tinta que entrou por difusão aumenta. 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 permeabilidade do mesmo, isto é, mede a entrada do electrólito no revestimento. O aumento deste parâmetro está assim relacionado com a degradação do revestimento [26,27].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Nevoeiro salino

Nas Tabelas 1 e 2 encontram-se os resultados dos ensaios de nevoeiro salino após 1000 h de exposição, quer das amostras padrão (primário original) quer das amostras com incorporação da polianilina na formulação do primário (designado por ensaio). Os resultados referem-se aos ensaios realizados com e sem tinta de acabamento.

Tabela 1

Ensaio de nevoeiro salino para as amostras padrão e para as amostras de primário com polianilina, sem tinta de acabamento.

		Tempo de exposição / h						
		30	200	370	540	650	820	1000
Padrão	Corrosão	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri1 (S1)	Ri1 (S1)
	Empolamentos	0	1(S2)	2(S2)	2(S2)	2(S2)	3(S2)	3(S2)
Ensaio	Corrosão	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	Empolamentos	0	0	0	1(S2)	1(S2)	1(S2)	2(S2)

Tabela 2

Ensaio de nevoeiro salino para as amostras padrão e para as amostras de primário com polianilina, com tinta de acabamento.

		Tempo de exposição / h						
		30	200	370	540	650	820	1000
Padrão	Corrosão	<Ri1	<Ri1	<Ri1	<Ri	<Ri1	<Ri1	Ri1
	Empolamentos	(S1)	(S1)	(S1)	(S1)	(S1)	(S1)	(S2)
Ensaio	Corrosão	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri1 (S1)	Ri1 (S1)
	Empolamentos	0	0	0	0	0	0	0

Nota:

Corrosão:

Área corroida (%) sobre a superfície pintada: escala usada segundo a NP EN ISO 4628.

- Ri0 – 0
- Ri1 – 0,05
- Ri2 – 0,5
- Ri3 – 1
- Ri4 – 8
- Ri5 – 40 a 50.

Empolamento:

Densidade e dimensão dos empolamentos: escala usada segundo a NP EN ISO 4628.

- Grau 0 a 5 – densidade do empolamento (onde 0-Nulo, 5-Denso)
- S(n) – tamanho dos empolamentos (onde n = 1 – microempolamento, n = 5 – empolamentos grandes).

As Tabelas 1 e 2 mostram que a formulação do primário com a incorporação da polianilina apresenta um desempenho ligeiramente superior ao de referência em termos de propriedades anticorrosivas. Tal facto é verificado tanto para as amostras com tinta de acabamento como para as amostras em que apenas se aplicou a camada de primário. A presença da polianilina e da tinta de acabamento parece contribuir para uma diminuição dos empolamentos.

3.2. Método AC-DC-AC

3.2.1 Amostras sem tinta de acabamento

Nas Figuras 6 e 7 apresentam-se os diagramas de Nyquist (componente imaginária da impedância, Z'' , em função da

componente real, Z'). Estes resultados correspondem ao Padrão e Ensaio (nova formulação) sem tinta de acabamento, após 1 e 6 ciclos AC-DC-AC.

Por análise das Figuras 6 e 7 verificou-se que no final da primeira polarização o primário padrão ainda apresentava um desempenho superior ao do primário com polianilina. Este comportamento é visível pelo maior diâmetro do semi-círculo apresentado na Figura 6, correspondente a um maior R_p . No entanto, ao fim de 6 ciclos verificou-se uma diminuição significativa do diâmetro dos dois semi-círculos, sendo que o semi-círculo relativo ao novo primário permanece ligeiramente maior. Isto significa que a nova formulação apresenta um melhor desempenho. O mesmo se pode constatar na Figura 8, na qual se apresenta a evolução da relaxação do potencial de circuito aberto após o processo de polarização catódica. De facto, no caso do primário com polianilina o novo potencial (final dos 6 ciclos) tende para um valor mais afastado do potencial de eléctrodo correspondente à reacção catódica (Equação 1), i.e., aproximadamente -1 V. Ao apresentar um potencial misto mais elevado, a nova formulação oferece uma maior resistência à formação de H_2 e OH^- junto da interface metálica, inibindo a delaminação do revestimento e consequente degradação acelerada do substrato.

Utilizou-se o software Zview para determinar os parâmetros do circuito eléctrico equivalente. A evolução dos parâmetros, resistências e capacitâncias, obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de EIS ao circuito eléctrico equivalente (Figura 4), é apresentada na Tabela 3 para o padrão e ensaio em função do número de ciclos AC-DC-AC. Esta informação permitiu avaliar as propriedades anticorrosivas.

Analisando a Tabela 3 constata-se que inicialmente (ciclo 1) o padrão apresenta melhores propriedades anticorrosivas (maior R_p e menor C_{dl}), mas ao fim do sexto ciclo a nova formulação tem um desempenho ligeiramente superior. Verifica-se que ao fim do sexto ciclo a nova formulação contribui para uma interface metal/primário mais estável, isto é, com valores mais altos de R_p e valores mais baixos de C_{dl} . Deste modo constata-se que o primário com a incorporação de polianilina tem um desempenho ligeiramente superior à formulação padrão.

3.2.2. Amostras com tinta de acabamento

Dada a baixa porosidade da tinta de acabamento, a primeira polarização não produziu qualquer alteração das propriedades dos revestimentos, tendo-se verificado o mesmo resultado ao fim de 6 ciclos. Para acelerar a degradação fez-se um corte na amostra (igual ao realizado nas amostras submetidas ao teste de nevoeiro salino) e realizou-se um novo ciclo. O potencial catódico imposto durante a fase de polarização é responsável pela rápida degradação da película. Tal facto deve-se, não só ao aumento do número de poros resultantes da penetração de iões HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, mas também à delaminação induzida pela formação de OH^- na interface [7].

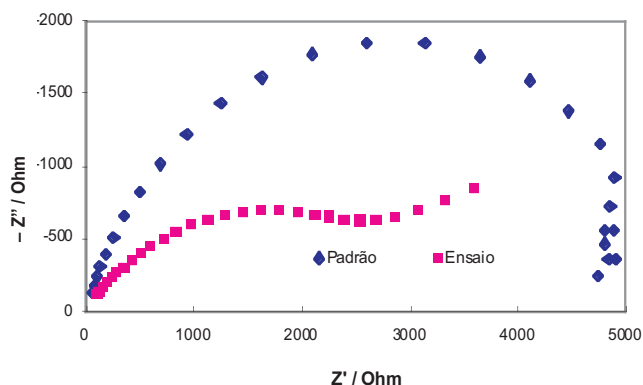


Fig. 6 – Diagrama de Nyquist para os primários (Padrão e Ensaio) sem tinta de acabamento após 1 ciclo AC-DC-AC.

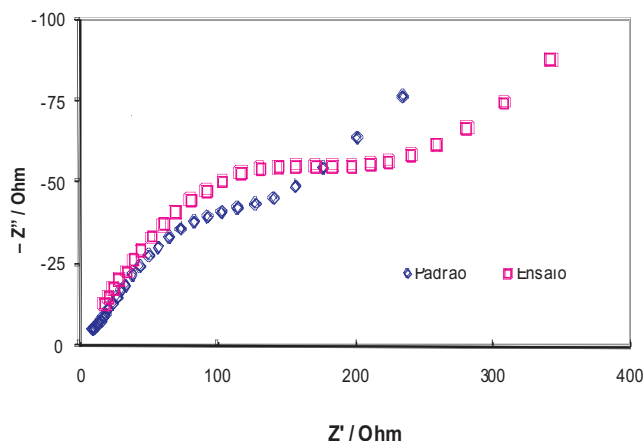


Fig. 7 – Diagrama de Nyquist para os primários (Padrão e Ensaio) sem tinta de acabamento após 6 ciclos AC-DC-AC.

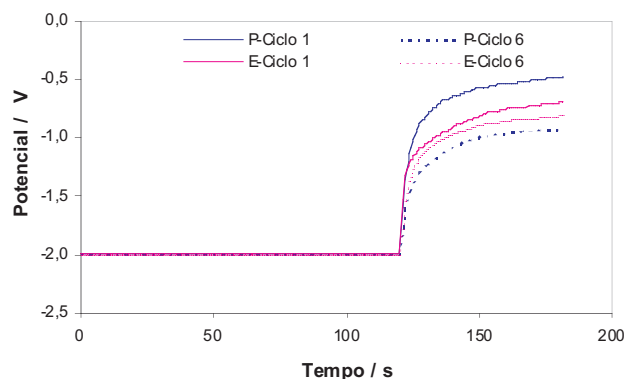


Fig. 8 – Evolução do potencial de circuito aberto para os primários (Padrão: P e Ensaio: E) sem tinta de acabamento após 1 e 6 ciclos AC-DC-AC.

Tabela 3

Valores obtidos para o circuito equivalente para as amostras só com primário.

	Ciclo	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($F \text{ cm}^{-2}$)
Padrão	1	$2,47 \times 10^3$	$2,51 \times 10^{-8}$
	6	$2,64 \times 10^1$	$2,03 \times 10^{-6}$
Ensaio	1	$9,73 \times 10^2$	$8,77 \times 10^{-8}$
	6	$3,22 \times 10^1$	$1,27 \times 10^{-7}$

Analisando a Figura 9 (diagrama de Nyquist) referente ao mesmo ensaio constatou-se que a nova formulação tem um desempenho superior ao padrão (o diâmetro do semi-círculo do novo primário é maior). O mesmo se pode observar na Figura 10, onde se representa a evolução do potencial de circuito aberto após a primeira polarização catódica, e após corte e nova polarização.

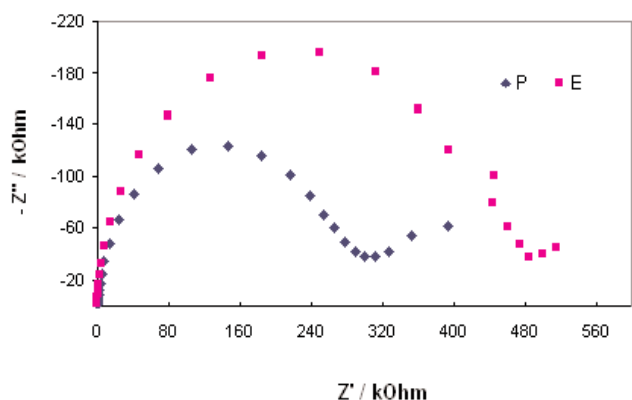


Fig. 9 – Diagrama de Nyquist para os primários com tinta de acabamento (Padrão: P e Ensaio com incorporação da polianilina: E), após corte e novo ciclo de AC-DC-AC.

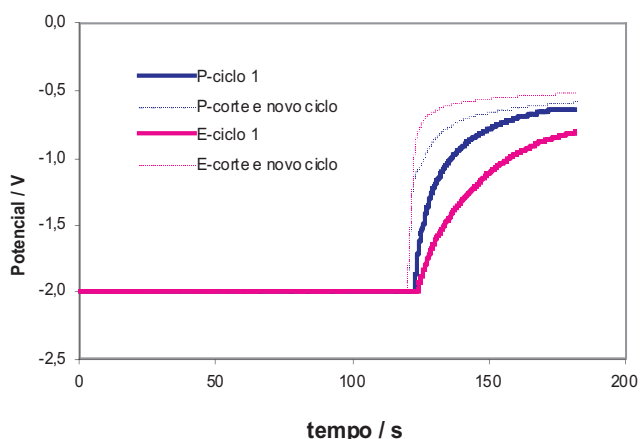


Fig. 10 – Evolução do potencial de circuito aberto para os primários (Padrão: P e Ensaio com incorporação de polianilina: E) com tinta de acabamento, após 1 ciclo AC-DC-AC, e após corte e novo ciclo AC-DC-AC.

Observando a Figura 10 constatou-se que, após o corte, o ensaio apresentou um melhor desempenho em termos de protecção anticorrosiva visto que o novo potencial está mais afastado do potencial da reacção catódica. No entanto, antes de se proceder ao corte (ciclo 1) verificou-se que o tempo de relaxação não foi o suficiente

para atingir o novo estado. Tal facto deve-se à baixa permeabilidade da tinta de acabamento, o que dificulta e atrasa a reorganização dos iões após a etapa de polarização. Após o corte e nova polarização, ocorre a reacção catódica (recuperação instantânea até -1 V) e o potencial misto estabelece-se mais rapidamente uma vez que a reorganização das cargas é mais rápida. Deste modo, sem o corte é difícil avaliar o novo estado de equilíbrio, mas acredita-se que o potencial misto inicial do ensaio seria superior ao do padrão.

A evolução dos parâmetros, resistências e capacitâncias, obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de EIS ao circuito eléctrico equivalente (Figura 5), é apresentada na Tabela 4 para o padrão e ensaio em função do número de ciclos AC-DC-AC. Esta informação permitiu avaliar as propriedades anticorrosivas.

Analisando a Tabela 4 constata-se que o ensaio apresenta propriedades anticorrosivas muito semelhantes ao padrão. Deste modo constata-se que a formulação (primário com tinta de acabamento) com a incorporação de polianilina tem um desempenho semelhante (ligeiramente superior) à formulação padrão.

Por fim, pode observar-se que os resultados obtidos pelas duas técnicas utilizadas são concordantes e complementares. De facto, sendo a técnica AC-DC-AC mais expedita (duração de 5-10 min / ciclo) que a de nevoeiro salino (1 semana a 1 mês), possibilita ainda avaliar a evolução do estado dos revestimentos através de parâmetros facilmente relacionados com as suas propriedades barreira e aderência ao substrato.

4. CONCLUSÕES

As técnicas de envelhecimento acelerado, nevoeiro salino e espectroscopia de impedância electroquímica, permitiram avaliar o desempenho de diferentes revestimentos aplicados a estruturas de aço. Em particular, o método AC-DC-AC mostrou-se muito apropriado na avaliação rápida das propriedades barreira e aderência dos primários em estudo, bem como do processo electroquímico na superfície do revestimento condutor. A aplicação deste método a esquemas de pintura com tinta de acabamento mostrou-se mais complexa, sendo necessário induzir uma degradação prévia das amostras (corte). Este procedimento potencia algum erro experimental, dada a elevada sensibilidade do método a pequenas variações no corte.

Em relação à utilização de polímeros condutores na formulação de primários de protecção anticorrosiva, os resultados obtidos são muito promissores. A substituição parcial do zinco metálico na formulação inicial por polianilina (na sua forma condutora) melhorou ligeiramente o desempenho do primário em termos de protecção anticorrosiva. No entanto, este processo carece ainda de optimização de parâmetros como a quantidade de polímero a adicionar à formulação, a espessura do revestimento e o custo dos materiais (polianilina) utilizados.

Tabela 4

Valores obtidos para o circuito equivalente para as amostras com primário e tinta de acabamento.

	Ciclo	R_{po} (Ω cm ²)	R_p (Ω cm ²)	C_c (F cm ⁻²)	C_{dl} (F cm ⁻²)
Padrão	1	$5,26 \times 10^8$	$6,05 \times 10^8$	$1,20 \times 10^{-9}$	$1,20 \times 10^{-9}$
	6	$3,11 \times 10^8$	$3,38 \times 10^8$	$1,34 \times 10^{-9}$	$1,34 \times 10^{-9}$
Ensaio	1	$5,75 \times 10^8$	$6,72 \times 10^8$	$1,15 \times 10^{-9}$	$1,18 \times 10^{-9}$
	6	$3,54 \times 10^8$	$3,44 \times 10^8$	$1,32 \times 10^{-9}$	$1,31 \times 10^{-9}$

REFERÊNCIAS

- [1] K. R. TRETHERWEY and J. CHAMBERLAIN (*Corrosion for science and engineering*), 2nd edition, Harlow, Longman (1998).
- [2] E. E. STANSBURY, R. A. BUCHANAN (*Fundamentals of electrochemical corrosion*), ASM International, Materials Park, Ohio, EUA (2000).
- [3] B. MAZZA (*Secondo Corso di aggiornamento Sulla Protezione Catódica*), Milano, Clup, (1984).
- [4] F. RIBEIRO (*Protecção Catódica*) Seminário de Lic. em Eng. Electrotécnica e de Computadores, Dezembro, FEUP (2002).
- [5] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=561134>.
- [6] K. BELMOKRE *et al.*, *Mater. Corros.*, 49, 108 (1998).
- [7] M. POELMAN *et al.*, *Prog. Org. Coat.*, 54, 55 (2005).
- [8] S. J. GARCÍA, J. SUAY, *Prog. Org. Coat.*, 57, 273 (2006).
- [9] B. WESSLING, J. POSDORFER, *Electrochim. Acta*, 44, 2139 (1999).
- [10] J. R. SANTOS JR., L. H. C. MATTOSO, A. J. MOTHEO, *Electrochim. Acta*, 43, 309 (1998).
- [11] M. KRALJIC, Z. MANDIC, L. J. DUIC, *Corros. Sci.*, 45, 181 (2003).
- [12] G. MENGOLI *et al.*, *Appl. Polymer Sci.*, 26, 4247 (1982).
- [13] P. J. KINLEN, V. MENON, Y. DING, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3690 (1999).
- [14] K. SARAVANAN *et al.*, *Prog. Org. Coat.*, 59, 160 (2007).
- [15] S. SATHIYANARAYANAN *et al.*, *Prog. Org. Coat.*, 53, 297 (2005).
- [16] S. SATHIYANARAYANAN, S. MUTHUKRISHNAN, G. VENKATACHARIN, *Prog. Org. Coat.*, 55, 5 (2006).
- [17] AZIM YED *et al.*, *Prog. Org. Coat.*, 56, 154 (2006).
- [18] J. HOLLAENDER, C. A. SCHILLER, W. STRUNZ, *Food Addit. Contam.*, 14 (6-7), 617 (1999).
- [19] Manual de Protecção Anticorrosiva CIN, S.A., 2000.
- [20] M. T. RODRIGUÉZ (*Formulación Y Evaluación De Imprimaciones Epoxis Anticorrosivos, Curables A Temperatura Ambiente*) Tese de Doutoramento, Universidade de Jaume I, Outubro, Espanha (2004).
- [21] D. LOVEDAY, P. PETERSON, B. RODGERS, *J. Coat. Technol.*, 46 (2004).
- [22] S. SATHIYANARAYANAN *et al.*, *Prog. Org. Coat.*, 53, 297 (2005).
- [23] J. S. FERNANDES (Introdução à Espectroscopia de Impedância Electroquímica), Curso EIS, Dezembro, IST, Lisboa (2007).
- [24] V. GENTIL (*Corrosão*), 4.^a Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, Brasil, (2003).
- [25] R. C. DORF, R. H. BISHOP (*Sistemas de controle modernos*), Rio de Janeiro: LTC, 659 (2001).
- [26] D. LOVEDAY, P. PETERSON, B. RODGERS, *J. Coat. Technol.*, 88 (2004).
- [27] A. MEROUFEL, C. DESLOUIS, S. TOUZAIN, *Prog. Org. Coat.*, 53, 2331 (2008).
- [28] A. SIMÕES *et al.*, *Prog. Org. Coat.*, 63, 260 (2008).