

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AValiação de Revestimentos Orgânicos através
da Técnica de Impedância Eletroquímica**

Número de Publicação FEM
48/94

Autora : Eng^a. Sylvania Regina Domingues
Orientadora : Prof^a. Dr^a. Célia Marina A. Freire

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Sylvia Regina
Domingues E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 07.10.94.
Célia Marina A. Freire
ORIENTADOR

Dissertação submetida à Faculdade
de Engenharia Mecânica da Uni-
versidade Estadual de Campinas,
para preenchimento dos pré-
requisitos parciais para obtenção
do Título de Mestre em Engenharia
Mecânica.

Campinas
Setembro 1994



P.m.00076720-2

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	D713.a
V.	
P.º	125503
P.º	433/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	19/09/95
N.º CPD	

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Domingues, Sylvia Regina

D713a Avaliacao de revestimentos organicos atraves da tecnica de impedancia eletroquimica / Sylvia Regina Domingues. -- Campinas, SP : [s.n.], 1994.

 Orientador : Celia Marina de Alvarenga Freire.
 Dissertacao (mestrado) Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Mecanica.

 1. Espectroscopia de impedancia. 2. Revestimentos. 3. Tintas.
 4. Polimeros - Deterioracao. I. Freire, Celia Marina de Alvarenga.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecanica. III. Titulo.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de Mestrado

Título da Tese: " AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS ATRAVÉS DA
TÉCNICA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA"

Autora : Eng^a Sylvia Regina Domingues

Orientadora : Prof^a. Dr^a. Célia Marina Alvarenga Freire

Aprovado por



Prof^a. Dr^a. Célia Marina Alvarenga Freire



Prof^a. Dr^a. Margarita Ballester F. Santos



Prof^a. Dr^a. Isolda Costa

Campinas, 07 de Outubro de 1994

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Célia Marina, pela amizade, compreensão e paciência para que este trabalho chegasse ao fim.

À prof^a Margarita, pelas sugestões dadas.

Aos meus pais e Regina Célica, pelo apoio e incentivo.

À Valéria e Marina, pelo convívio.

À todos os meus amigos, ou melhor, companheiros do DEMa que, direta ou indiretamente, contribuíram para este trabalho e que contribuíram, também, para que os dias fossem muito mais alegres.

Às técnicas Cláudia C. Aoki e Rita Helena Jacon, pelos serviços prestados, sempre com muito profissionalismo, durante todo este período.

Aos funcionários Laerte e José Luiz pela confecção da cela. Meu muito obrigado com muito carinho.

Aos meus amigos de Assuntos Aleatórios: Manassés e Cristina Maria que sempre me socorreram nas horas de desespero.

Ao Instituto de Química e, em especial, à técnica Márcia, prof. Celso e Patrícia Sartoratto pelos espectros de Infravermelho e Reflectância.

À SUMARÉ TINTAS, pelo fornecimento das amostras.

Ao CPqD/ Telebrás que permitiu o envelhecimento acelerado em sua câmara climática, e à José Rocha, pelas sugestões e discussões.

Ao CNPq, que concedeu a bolsa de estudo.

*Dedico este trabalho aos meus
pais e ao meu companheiro de
todas as horas, João Carlos.*

RESUMO

A Técnica de Impedância Eletroquímica tem sido considerada uma poderosa ferramenta na avaliação de diversos materiais. Neste trabalho foram analisados 4 Sistemas de Pintura usados como revestimentos contra a corrosão: Epoxi / PU , Acrílico / Água , Epoxi / Al e o tradicional Alquídico. Estes Sistemas foram envelhecidos em câmara climática , na forma de filmes livres , durante 600 horas divididas em 5 ciclos iguais. Os resultados mostraram que não houve mudanças significativas quanto à capacidade de proteção dos revestimentos nesse período e que a Técnica de Impedância é bastante adequada e sensível para avaliação desse tipo de material. Foram utilizadas as Técnicas de Espectroscopia de Infravermelho e de Reflectância como técnicas auxiliares.

ABSTRACT

Electrochemical Impedance Technique has been considered as a powerful tool in evaluation of several materials. There were analysed, in this work, 4 Paint Systems used as coatings against corrosion process : Epoxy / PU , Waterborne Acrylic , Epoxy / Al and the traditional Alquidic System. These Systems were aged into a climatic chamber, as free films, during 600 hours divided in 5 equal cycles. Results showed that no significative changes concerning protective capacity of the coatings was detected and Impedance Technique is suitable and sensitive enough to evaluate this kind of material. It was also used Infrared and Reflectance Spectroscopy as auxiliar techniques.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - Introdução

1.1 - Objetivos e Justificativas	01
1.2 - A corrosão	01
1.3 - Disposição da Dissertação	03

CAPÍTULO 2 - A Corrosão Metálica

2.1 - Introdução	05
2.2 - Tipos de Corrosão	06
2.3 - Conceitos Eletroquímicos	09
2.4 - Sistemas de Proteção	10

CAPÍTULO 3 - Revestimentos Orgânicos

3.1 - Histórico	12
3.2 - Tintas	13
3.2.1 - Composição	14
3.2.2 - Classificação	16
3.3 - Degradação de Polímeros	21

CAPÍTULO 4 - Técnica de Impedância Eletroquímica

4.1 - Histórico	29
4.2 - Fundamentos Básicos	30
4.3 - A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	32
4.4 - Avaliação de Polímeros	36

CAPÍTULO 5 - Materiais e Métodos

5.1 - Introdução	40
5.2 - Os Sistemas de Pintura	40
5.2.1 - Sistema Epoxi / Poliuretano	40

5.2.2 - Sistema Acrílico / Água	40
5.2.3 - Sistema Epoxi / Alumínio	40
5.2.4 - Sistema Alquídic	40
5.3 - Preparação das Amostras	41
5.4 - Procedimento Experimental	41
5.4.1 - Envelhecimento Acelerado	41
5.4.2 - Análise visual após envelhecimento	41
5.4.3 - Medidas de espessura	41
5.4.4 - Medidas de Impedância	41
5.4.5 - Visualização da Morfologia através de M.E.V.	43
5.4.6 - Espectros de Infravermelho e Reflectância	43
CAPÍTULO 6 - Resultados e Discussão	44
CAPÍTULO 7 - Conclusões	
7.1 - Conclusões	61
7.2 - Sugestões para Estudos Futuros	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
ANEXO 1 - GRÁFICOS DE NYQUIST E DE BODE	
ANEXO 2 - TABELAS DE IMPEDÂNCIA DOS DIAGRAMAS DE NYQUIST	
ANEXO 3 - ESPECTROS DE I.R. E DE REFLECTÂNCIA	

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivos e justificativas

Neste trabalho é feito um estudo sobre a caracterização de revestimentos orgânicos através da Técnica de Impedância Eletroquímica. Essa técnica vem sendo utilizada amplamente em vários lugares do mundo. Nos E.U.A., Kendig, Mansfeld e colaboradores mantêm um grupo dedicado às potencialidades da técnica. Na Espanha podemos citar Feliu, Galván e Morcillo. No Brasil, um grupo de pesquisadores da COPPE/R.J. iniciou trabalhos utilizando a Técnica de Impedância a partir dos anos 70.

A técnica tem se mostrado muito útil e poderosa para avaliação de resultados e tem grande potencial para as áreas de controle de qualidade e desenvolvimento de produtos. Embora a técnica se baseie em conceitos bastante conhecidos, a popularidade da técnica só foi possível graças à evolução da eletrônica e da informática, pois antes estas eram muito lentas e imprecisas [ELPELBOIN, 1970].

Sendo assim, os objetivos desse trabalho se resumem a:

- Aprendizado da Técnica de Impedância Eletroquímica.
- Aplicação da mesma em revestimentos orgânicos e verificação da sua sensibilidade para esse tipo de sistema.
- Aquisição de dados para estudo sobre revestimentos sobre aço galvanizado.
- Diminuição do tempo de ensaios de durabilidade de tintas.

1.2 - A corrosão

A corrosão é um fenômeno não só bastante conhecido como também muito observado, principalmente a corrosão metálica. Hoje em dia, o termo corrosão é aplicado a vários materiais como borracha, madeira, plásticos e concreto além de metais. No sentido mais amplo, podemos definir corrosão como sendo a deterioração de um material (de qualquer natureza), modificando suas propriedades e resultando, na maior parte das vezes, em um comportamento indesejável.

Essas mudanças nas propriedades do material incluem: perda de resistência química e/ou mecânica, mudança de cor, brilho, elasticidade, aumento de fragilidade, aspecto visual, etc.

Existem vários elementos ou condições que favorecem essa deterioração, por exemplo, os metais corroem em presença de oxigênio em meio aquoso e/ou em presença de uma substância que provoque um ataque químico mudando sua estrutura ; o cimento sofre corrosão em presença de sulfatos ; a borracha perde a sua elasticidade pela oxidação em provocada pelo ozônio (O₃) e a madeira tem sua celulose hidrolisada em meios ácidos [GENTIL,1982].

Essa área de estudo se tornou tão importante que existe hoje o que se chama Ciência da Engenharia de Corrosão onde atuam profissionais , oriundos de várias áreas , especialistas no assunto [MUNGER,1984].

Também existem muitas publicações a respeito do prejuízo causado pela corrosão e a cifra mais conhecida no Brasil é a de 3,5% do PIB, para repor os danos [GENTIL,1982]. Nos Estados Unidos, os gastos com corrosão chegam a 70 milhões de dólares por ano [SCHWEITZER,1989].

Muito longe de ser um privilégio das indústrias químicas, a corrosão pode causar incômodos no seu dia-a-dia, podendo ser observada através da água amarelada que sai da torneira, devido à presença de ferrugem provinda do encanamento, ou no portão que está emperrado por causa dos produtos de corrosão do próprio aço do qual o portão é feito. Mesmo assim, podemos citar algumas áreas que mais sofrem com problemas corrosivos como: petroquímica, química, naval, construção civil, meios de transporte aéreo, rodoviário, ferroviário, meios de comunicação, telecomunicação, odontologia e ortopedia , cujos problemas poderiam ser os seguintes: entupimentos em tubulações, queda de pontes, contaminação de alimentos , interrupção de linhas telefônicas, problemas de rejeição em próteses e além da óbvia reposição de peças, o mais grave: perda de vidas por ruptura ou explosões de equipamentos .[GENTIL,1982].

Uma das maneiras de se prevenir a corrosão (cap.2) é através de revestimentos orgânicos (cap.3), também conhecidos por tintas.

Utilizaremos como objeto de estudo filmes de tintas comerciais, usadas como revestimentos protetores de metais, no mercado. É comum se fazer estudos de filmes livres para

se eliminar a influência do substrato [FELIU,1989]. Este estudo pretende fazer parte de um estudo completo sobre a performance desses revestimentos sobre aço galvanizado.

Na realidade, os filmes em questão são sistemas constituídos de primer, intermediário e acabamento aplicados tal qual são exigidos pelas normas de aplicação dos clientes da empresa fornecedora das amostras. Tentamos assim, dar um aspecto prático para este estudo.

1.3 - Disposição da Dissertação.

A dissertação será constituída de sete capítulos, da seguinte forma: No capítulo 2 será apresentada a Corrosão metálica, sua classificação e alguns conceitos eletroquímicos e sistemas de proteção. O Capítulo 3 apresentará os Revestimentos Orgânicos e a Degradação dos mesmos. No quarto capítulo, será apresentada a Técnica de Impedância com seus fundamentos básicos e aplicações em revestimento orgânicos. Teremos no quinto capítulo a descrição da parte experimental com materiais e métodos. O sexto está reservado para Análise de resultados e discussões e, por fim, o sétimo onde teremos as conclusões e sugestões para estudos futuros.

Referências Bibliográficas do Cap. 1

[ELPELBOIN,1970] "Étude et Realisation d'un Potentiostat Destiné aux Mesures d'Impedance Electrochimique entre 10^5 Hz et 50 kHz " Elboin, I.; Gabrielle, C. e Lestrade, J.C. , Rev. Gén. d'Elec. vol. 79(8), pp.669, 1970 em [MARGARIT,1987].

[MARGARIT,1987] "Aplicação da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudo de Tintas sob a Forma de Filmes Livres e Aplicadas sobre Aço Carbono" Margarit, I.C.P. - Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro em 1987.

[GENTIL,1982] "Corrosão" Gentil, V., Editora Guanabara,1982.

[MUNGER,1984] "Corrosion Prevention by Protective Coating" Munger, C.G., National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1984.

[SCHWEITZER,1989] "Corrosion and Corrosion Protection Handbook - Second Edition, Revised and Expanded" Schweitzer, P.A. - Marcel Dekker Inc., New York, 1989.

[FELIU,1989] " An Interpretation of Electrical Impedance Diagrams for Painted Galvanized Steel " Feliu, S.; Galván, J. C.; Morcillo, M. - Progress in Organic Coatings, 17, pp. 143 - 153.

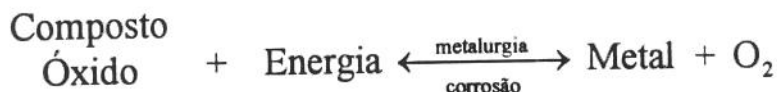
CAPÍTULO 2

A CORROSÃO METÁLICA

2.1-Introdução

A necessidade de darmos uma atenção especial à corrosão metálica vem não só do fato do metal ser um dos materiais mais empregados na indústria como também por ser muito susceptível aos processos corrosivos.

A perda das propriedades do metal se dá pela oxidação do mesmo. O metal é encontrado na natureza geralmente na forma de óxidos. Ao ser processado, ele absorve uma parte da energia necessária para transformação metalúrgica, energia esta latente para a volta na forma de óxido [GENTIL,1982].



A tendência natural do metal é voltar à sua forma primitiva, ou seja, liberar essa energia e tornar a óxido. Isso é demonstrado no sentido inverso da equação acima. Normalmente a equação de oxidação do metal é representada na seguinte forma:



E a redução do Oxigênio é: $1/2 \text{O}_2 + 2e^- \Rightarrow \text{O}^{2-}$. Só os metais nobres, que já são encontrados na natureza na forma metálica, não tendem a se oxidar. São eles, o ouro e a platina, especialmente [GENTIL,1982],[MUNGER,1984].

Termodinamicamente é possível provar que os metais sofrem uma reação espontânea de oxidação pela variação positiva da Energia Livre de Gibbs $G > 0$ e estruturalmente, as formas transformadas são menos estáveis que as formas naturais. E assim, verificamos que reações de oxi-redução estão intimamente ligadas com processos corrosivos. Enquanto o metal M se oxida, o Oxigênio é reduzido. Essas reações, por definição, são reações onde há variação do número de oxidação (NOX) e em alguns casos, perda e ganho de elétrons. Os

metais têm, geralmente, de 1 a 3 elétrons na última camada energética e por isso tendem a perder esses elétrons para qualquer outra substância que para atingir a estabilidade precise desses elétrons. Essas substâncias que provocam a perda de elétrons por parte dos metais são chamadas de agentes oxidantes do metal e propiciam a corrosão do mesmo.

2.2 - Tipos de Corrosão

Podemos classificar os tipos de corrosão de três maneiras: conforme os parâmetros intrínsecos ao material, conforme o meio que o rodeia e conforme o emprego a que ele está sujeito [GENTIL, 1982].

No primeiro caso, os elementos aos quais nos referimos podem ser composição, elementos de liga, impurezas, tratamentos superficiais ou geometria do material (falhas, cantos vivos, frestas, etc.).

O segundo caso de classificação seria conforme o meio que rodeia o material. Todo material interage com o meio no qual ele está envolto; assim, ele está sujeito a variações de temperatura, umidade, outros materiais, outras substâncias, etc. Todos estes fatores podem favorecer ou não a ação corrosiva. Os materiais (metálicos ou não) podem apresentar um comportamento resistente em certas condições e em outras serem completamente susceptíveis. Mesmo o ouro e a platina, considerados estáveis em meios comuns, não são resistentes a água régia (uma solução de ácido nítrico e ácido clorídrico) o que nos mostra a impossibilidade de verificar o comportamento de todos os materiais em todas as situações, mas tentaremos dar uma visão global e concisa dos efeitos dos principais elementos.

Primeiro, vamos apresentar a temperatura. Em geral, a temperatura favorece cineticamente e termodinamicamente a oxidação do metal. Esse aumento pode ser devido o aquecimento do meio no qual o metal está (líquido ou gasoso) e por qualquer outro motivo (exposição a luz solar, temperatura de trabalho, fonte de aquecimento externa, etc.).

A umidade é outro elemento bastante importante. Existem estudos que mostram que metais em um meio com umidade relativa menor que 60% praticamente não apresenta corrosão. Este mesmo estudo diz que em torno de 60% a corrosão é lenta e que acima de 70% ela se torna acelerada. É bom lembrarmos que umidade relativa é uma medida que indica a quantidade de água em um volume de ar. A presença de água é bastante significativa por fornecer íons H^+ e OH^- que atuam como agentes oxidantes do metal, conforme já foi

explicado anteriormente. Além disso, o meio aquoso permite a dissolução de outros agentes oxidantes o que significa que sendo no estado líquido (molécula) ou dissociada (íons H^+ e OH^-), ela sempre contribui para a ação corrosiva. Isso tudo nos leva a raciocinar outros elementos decorrentes dos mencionados acima: não só a presença da água é importante como também o tempo de permanência sobre a superfície ou a forma como ela pode se apresentar: vapor d'água, neblina, orvalho, chuva, geada, granizo e até neve.

As outras substâncias que podem ser consideradas como elementos agressivos são qualquer uma que, devido às circunstâncias, possam atuar como agentes oxidantes, independentes da sua natureza: íons, gases, outros materiais, partículas sólidas, microorganismos, etc. Entre os gases, temos como os principais contaminantes: SO_x , NO_x , CO , CO_2 , H_2S , NH_3 , pois em contato com a água, se transformam em ácidos nocivos ao metal. Os íons podem ser provenientes de sais como: cloretos de ferro, sódio, magnésio ou bicarbonatos desses mesmos metais. Os cloretos são os mais perigosos pois devido ao seu pequeno tamanho, possui muita mobilidade e ataca rapidamente o metal. Até mesmo outros metais podem atuar como agentes oxidantes, desde que tenham uma tendência a perder elétrons menor que a do metal em questão, são os chamados pares galvânicos, onde um metal se oxida e outro se reduz, bastando para isso estarem em contato um com o outro. Isso pode acontecer devido a impurezas no metal, elementos de liga, desenho de projeto, etc.

As partículas sólidas, ou poeiras, também contribuem por dois motivos: o primeiro depende da própria natureza química dessa poeira, se é constituída por agentes oxidantes ou inertes para o metal onde ela se deposita; e o segundo é que a poeira pode atuar como "armadilhas", aprisionando água que mesmo não sendo suficiente para atacar o metal, pode dissolver substâncias que sejam agressivas, como gases ou vapores químicos.

Microorganismos como as bactérias interagem bastante com o meio e o metal. Eles se depositam sobre a superfície metálica formando verdadeiras colônias que, não só provocam uma aeração diferenciada na superfície (o próximo item será a ação do Oxigênio) conhecida como *fouling*, como também ao participarem de processos químicos, produzem substâncias agressivas no próprio local.

O Oxigênio é, por natureza, um agente oxidante. Ele se encontra na forma molecular O_2 ou combinado com outros elementos, formando óxidos e peróxidos. Um fato bastante interessante é que ao oxidar um metal, o produto de corrosão que é o óxido do metal pode

formar uma camada passivante e proteger o metal como um filme protetor, como no caso do Alumínio. Já no caso do Ferro, isso não ocorre pois, um dos produtos de corrosão é facilmente dissolvido e assim, desprende-se da superfície expondo novamente a superfície a uma contínua oxidação até o consumo total do metal.

O pH é um elemento interessante: para alguns metais o processo corrosivo é favorecido em meio básico e para outros, em meio ácido.

Finalmente, o terceiro tipo, onde classificamos a corrosão associada a fatores mecânicos, devido ao emprego dado ao material em questão. Este tipo de classificação é descrito abaixo:

- Corrosão-Erosão Ação abrasiva de fluidos, acelerada pela presença de partículas sólidas em suspensão.

- Corrosão - Cavitação \Rightarrow Colapso de bolhas na superfície metálica.

- Corrosão - Impingimento \Rightarrow Choque violento de fluidos (líquido, gás ou vapor) contra a superfície metálica.

- Corrosão - Atrito \Rightarrow Causada pelo deslizamento ente duas superfícies em contato e sob carga.

- Devido a todos esses elementos, a corrosão pode se apresentar das mais diversas maneiras, como:

- Uniforme ou generalizada - a corrosão se apresenta em toda a extensão da superfície.

- Por placas - se localiza na superfície mas não em toda a sua extensão.

- Alveolar - produz sulcos ou escavações.

- Puntiforme - se apresenta na forma de pontos com cavidades profundas, também conhecidas por pites.

- Intergranular ou intercrystalina - se apresenta entre os grãos da rede cristalina

- Intragranular, transgranular ou transcrystalina - corta os grãos da rede cristalina.

- Filiforme - produz finos filamentos que se propagam em diferentes direções e não se cruzam.

- Esfoliação - se apresenta em diferentes camadas cujo produto de corrosão afasta as mesmas, dando um aspecto de inchaço do material.

Empolamento por Hidrogênio - Ocorre penetração do Hidrogênio atômico em regiões com descontinuidades onde se transforma em Hidrogênio molecular, cujo maior volume exerce pressão e forma bolhas.

- Em torno da solda - se apresenta em torno do cordão de solda e geralmente é intergranular.

- Grafítica - Ocorre entre o Ferro fundido e o Ferro metálico. O ferro é convertido em produto de corrosão e sobra grafite.

- Dezinficação - Ocorre em ligas de Cu-Zn onde o Zn é corroído preferencialmente em lugar do Cu.

As duas últimas também são conhecidas por corrosão seletiva.

2.3 - Conceitos Eletroquímicos

O primeiro conceito eletroquímico é o de ELETRODO. Eletrodo pode ser definido como um sistema complexo do metal imerso em um eletrólito onde o sistema tende a atingir um estado de equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida [GENTIL,1982]. Podemos classificar os eletrodos como: Eletrodos de 1ª espécie que é simplesmente um metal imerso no eletrólito. Os eletrodos de 2ª espécie são constituídos de um metal mais um sal pouco solúvel do metal, em solução contendo ânions do sal. Por exemplo, temos os conhecidos eletrodo de calomelano ($Hg + Hg_2Cl_2$ em solução de KCl) ou o de Prata / Cloreto de Prata ($Ag + AgCl$ em solução de KCl). Existe uma classe muito especial de eletrodo que são os chamados eletrodos de referência. Estes eletrodos possuem uma característica muito particular que é a seguinte: uma vez imerso em uma solução, eles atingem um potencial fixo e conhecido e por isso são usados para medir o potencial de outros eletrodos, ou monitorar eletrodos na sua variação de potencial. Os mais conhecidos são o de Hidrogênio, os de 2ª espécie e o de Cu/CuSO₄.

O segundo conceito é o de ELETROLITO, que é uma solução contendo íons e, portanto, condutora de carga. Seguindo a sequência, podemos definir POTENCIAL DO ELETRODO como sendo o potencial de um eletrodo imerso em um eletrólito, medido em relação ao eletrodo de H₂, onde vemos a tendência do eletrodo dar ou receber elétrons, caracterizando-o como tendo caráter anódico e catódico, respectivamente [GENTIL,1982].

Os conceitos de PROCESSOS FARADAICOS e PROCESSOS NÃO-FARADAICOS são conceitos importantes. Processos faradaicos são aqueles que seguem a Lei de Faraday, isto é, a quantidade de reação química causada pelo fluxo de corrente é proporcional à quantidade de eletricidade passada. No caso de eletrodos, são chamados de processos faradaicos no eletrodo a transferência de carga (por exemplo, elétrons) através da

interface solução-metal e esta transferência, para que ocorra, provoca oxidação ou redução do metal. Podemos definir processos não-faradaicos quando as reações de troca de carga não ocorrem na interface metal-solução, porque cineticamente ou termodinamicamente são desfavoráveis. Estão incluídos os processos de adsorção e dessorção [BARD,1980].

Para finalizar, definiremos CELA ELETROQUÍMICA. Uma cela é um arranjo contendo metal e uma solução iônica onde ocorrem reações eletroquímicas. Celas nas quais correntes faradaicas fluem, são classificadas como galvânicas ou eletrolíticas. A cela galvânica é aquela onde as reações ocorrem espontaneamente ao ligarmos externamente os eletrodos por um fio condutor. A cela eletrolítica é aquela onde as reações são efetuadas pela imposição de um potencial maior que o potencial reversível da cela. Este tipo de cela é normalmente empregada para executar reações químicas proporcionais à energia elétrica consumida. Processos comerciais envolvendo celas eletrolíticas incluem sínteses eletrolíticas, eletrorefinamento e eletrodeposição. A bateria de Sulfato de chumbo, ao ser "recarregada", é uma cela eletrolítica [BARD,1980].

2.4 - Sistemas de Proteção

Para protegermos o metal, temos algumas opções: modificarmos o processo: o que significa mudanças no projeto da estrutura, nas condições de superfície ou aplicar proteção catódica; modificarmos o meio corrosivo: fazendo a deaeração da água ou usando soluções neutras, purificação ou diminuição da umidade do ar ou fazendo o uso de inibidores de corrosão; modificarmos o metal: aumentando a pureza do metal, adicionando elementos de liga ou fazendo tratamentos térmicos e, finalmente, utilizarmos revestimentos protetores. Estes revestimentos podem ser orgânicos (tintas, resinas ou polímeros), inorgânicos (esmaltes, cimentos, etc.), metálicos, temporários ou feitos com produtos da reação (tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica).

Neste trabalho pretende-se estudar eletroquimicamente algumas características de revestimento orgânicos, analisando-os na forma de filmes livres pela Técnica de Impedância Eletroquímica.

Referências Bibliográficas do CAP.2

[GENTIL,1982] "Corrosão" Gentil, V. - Editora Guanabara,1982.

[MUNGER,1984]"Corrosion Prevention by Protective Coating" Munger C.G. - National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1984.

[BARD,1980] "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications " Bard A.J.; Faulkner, L.R. - John Wiley & Sons, Inc.,1980.

CAPÍTULO 3

REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

3.1 - Histórico

Existem registros de pinturas muito antigos, pois a pintura foi uma das primeiras atividades desenvolvidas pelo *Homo Sapiens*. As mais antigas que se têm conhecimento estão nas paredes de cavernas na França, Espanha e Austrália, e estima-se que as da Austrália sejam de 5000 anos atrás e as da Espanha, de 17000 anos [SEYMOUR,1990].

A maioria desses registros mostram que os povos antigos usavam as tintas com fins decorativos. Os chineses da Dinastia Chou (1122 a 222 a.C.) já as utilizavam nas armas, os egípcios usavam uma forma rudimentar de tinta em 8000 a.C. e em 4000 a.C. verificaram o uso de uma tinta fresca que podia ser espalhada por pincel.

Há 4000 anos atrás, verificou-se o uso de um verniz da árvore *Rhus verncifera* , que curava ao ser exposto à atmosfera, os antigos romanos usavam uma mistura de pigmentos com cera para camuflar os defeitos nas colunas de mármore e os gregos utilizavam tintas para proteger a madeira.

A resina, sem dúvida é como se fosse o constituinte principal, mas o pigmento desempenha um papel tão importante quanto ela e também são tão antigos quanto.

Na pré-história eram usados os pigmentos terrestres naturais, tais como o óxido de ferro amarelo e vermelho e chalk branco. Também era usado o carbono negro, produzido pela queima de ossos. O carbonato de cobre verde (malachite), carbonato de cobre azul e minérios de sulfeto de mercúrio vermelho foram usados há 5000 anos atrás.

O primeiro pigmento sintético, o azul egípcio, um silicato de cobre e cálcio obtido pela calcinação de uma mistura de areia, soda e cobre foi feito em , aproximadamente, 3000 a.C. [VITRUVIUS,1914]. O aparecimento dos diversos tipos de tinta acompanharam o curso da História. As tintas oleoresinosas foram largamente usadas no século 11 apesar do óleo de semente já ser conhecido dos egípcios em 220 a.C.. Depois surgiram os vernizes, os secantes, as lacas nitrocelulósicas, as tintas com resinas naturais, os poliésteres e as tintas à

base das resinas: fenólicas, epoxies, polivinilcloradas, poliuretanas, siliconadas, betuminosas, celulósicas, etc.

Até o século 17, as tintas foram utilizadas apenas como elemento decorativo. A partir de então, elas foram largamente usadas para proteger estruturas de madeira após as tintas de chumbo terem se tornado disponíveis. [SEYMOUR, 1990]

3.2 - Tintas

Revestimento é uma película sólida formada sobre uma superfície (que pode ser metálica ou não) através da aplicação de uma composição líquida ou pastosa que posteriormente endurece e forma essa película protetora esteticamente agradável. Também são conhecidos por pinturas ou tintas [SUMARÉ][SCHWEITZER, 1989].

Esses revestimentos são amplamente utilizados não só como meio de proteção anticorrosiva mas também possuem outras finalidades como : aspecto visual (identificação, influência psico-dinâmica das cores, sinalização, demarcação, etc.) ; aspectos superficiais (tornar superfícies mais rugosas como no caso dos antiderrapantes, diminuir a rugosidade, antiincrustação biológica, impermeabilização, isolamento, reflexorização térmica e luminosa, captação de energia solar, etc.)

Sob condições ideais, um revestimento bem aplicado impede a penetração de elementos corrosivos até o substrato, evitando a corrosão. Para isso , ele deve permanecer inalterado em presença de agentes corrosivos, não ter permeabilidade à água, Oxigênio e íons e ter excelente aderência à superfície para impedir o avanço da corrosão sob o filme quando este for mecanicamente danificado. Como é uma tarefa difícil satisfazer todas essas condições, o mais usual é tentar obter um filme que contenha duas propriedades fundamentais para que mantenha as suas características desejadas: coesão entre seus constituintes e aderência ao substrato.

Os revestimentos usados como proteção anticorrosiva têm o objetivo de evitar ao máximo a entrada de água e íons, já que todos os filmes são permeáveis, ou seja, permitem a passagem de ar e umidade. Existem duas maneiras de aumentar a impermeabilidade dos filmes: uma delas é através de retardamento do movimento iônico por barreira física , o que quer dizer que a simples existência do filme sobre a superfície dificulta o acesso dos íons até

a mesma, e a outra é através de proteção por inibidores ou protetores que é feita pela presença de pigmentos quimicamente reativos com o substrato.

3.2.1 - Composição dos revestimentos

Podemos esquematizar um revestimento conforme a fig. 3.1:

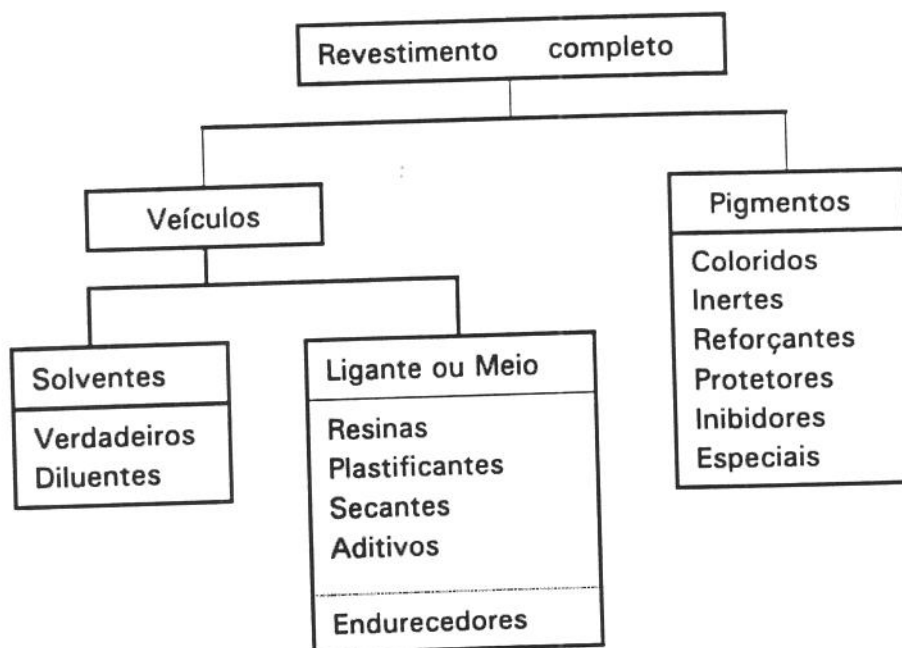


Figura 3.1 - Principais constituintes de um revestimento.

As funções de alguns dos constituintes são descritas a seguir:

Ligante ou **meio** solubilizado pelo solvente forma o veículo do revestimento

Resinas - São polímeros, ou seja, produtos de reação onde compostos químicos mais simples (monômeros) se combinam para formar moléculas maiores (macromoléculas) caracterizadas pela repetição de uma unidade básica [BLASS,1988]. As resinas são, sem dúvida, o constituinte característico da tinta. Elas são responsáveis pelas características de resistência e comportamento do revestimento total e acabado. Elas têm uma função filmógena, ou seja, se aglutinam ou ligam os pigmentos entre si e ao substrato formando um filme contínuo.

Plastificantes - Os plastificantes têm por finalidade melhorar a flexibilidade de resinas muito duras e quebradiças.

Secantes - Os secantes aceleram a absorção de Oxigênio pelo filme para torná-lo sólido (para filmes que polimerizam sob a ação do Oxigênio).

Aditivos - Geralmente melhoram a estabilidade e o desempenho do revestimento.

Solventes - Os solventes são uma mistura de substâncias líquidas e voláteis que têm por função reduzir a viscosidade dos revestimentos para permitir a sua aplicação. Ao evaporar para tornar o filme sólido, podem provocar defeitos no revestimento, danos à saúde, riscos à segurança e poluição atmosférica.

Os chamados solventes verdadeiros realmente solubilizam a resina em qualquer proporção e os chamados diluentes ou "thinner", diminuem a viscosidade , mas não solubilizam a resina infinitamente. Existem algumas tintas que não utilizam solventes. Estas tintas modernas , 100 % sólidas, exigem métodos especiais de aplicação.

O **ligante** solubilizado pelo **solvente** forma o **veículo** pelo qual a tinta é conhecida. Por exemplo: Tinta com veículo alquídica , epoxi, etc. é conhecida por tinta alquídica, tinta epoxi, etc.

Pigmentos - São sólidos finamente divididos, insolúveis nos veículos, cuja função é dar cor, opacidade, propriedades mecânicas, propriedades anticorrosivas e outras, além de influenciar as propriedades de corpo da tinta, como estabilidade, durabilidade e brilho.

Opacidade, também conhecida por poder de cobertura, é quando a cor não é influenciada pela demão inferior ou pelo substrato. A película aplicada cobre completamente o substrato ou demão de outra cor, mantendo a pureza de sua cor.

A cor é dada pelos principais pigmentos apresentados na tabela 3.1.

A cor metálica é obtida pela adição de alumínio ou então pela adição das chamadas purpurinas metálicas (pó de cobre e pó de bronze). As propriedades anticorrosivas são adquiridas pela adição dos chamados pigmentos anticorrosivos: zarcão ($Pb_3O_4 + PbO$), Cromato de Zinco, pó de Zinco, pó de Alumínio.

Tabela 3.1 - Principais cores e seus pigmentos

COR	PIGMENTO
BRANCA	Dióxido de Titânio (rutilo ou anatase)
AMARELA	Amarelo Hansa, Amarelo Cromo, Cromato de Chumbo, Ocre (Óxido amarelo de Ferro)
AZUL	Azul de Ftalocianina, Azul da Prússia
LARANJA	Laranja de Cromo, Laranja de Molibdato
VERDE	Verde de Ftalocianina, Verdes de Cromo
VERMELHA	Óxido de Ferro, Vermelho de Molibdato, Vermelho de Cádmio, Vermelho Toluidina, Vermelho Cinquásia e outros
VIOLETA	Violeta Cinquásia permante, Paliogem
NEGRA	Negro de Carbono, Óxido de Ferro negro

3.2.2 - Classificação das tintas

Existem várias maneiras de se classificar as tintas. Uma delas é quanto à sua utilização: as tintas arquiteturais e as tintas industriais. As arquiteturas são aquelas utilizadas com fins decorativos e impermeabilizantes na construção civil. As industriais são aquelas utilizadas na proteção anticorrosiva, isolantes ou antiincrustantes (são as chamadas tintas envenenadas). Este tipo de classificação é conhecido mas não muito utilizado [SUMARÉ].

Outra classificação é quanto ao ligante ou meio. Desse modo, temos:

A) Tintas com Ligante Termoplástico - Formadas por resinas sintéticas ou naturais constituídas por polímeros lineares termoplásticos. Existem dois tipos: as aquosas e as não-aquosas. As aquosas, como o próprio nome já diz, são as que utilizam H₂O como solvente e apresentam a resina sob a forma de emulsão dispersível, ou seja, a tinta está emulsionada em água. O filme se torna sólido através do processo de coalescência das partículas à medida que a água evapora. As não-aquosas apresentam uma secagem rápida e formação de filmes reversíveis em presença dos solventes que constituem a tinta.

As tintas com ligantes termoplásticos apresentam as seguintes características: são muito utilizadas em obras de manutenção pois não é necessário tempo de espera entre as demãos. Em geral, apresentam boa resistência à intempéries e produtos químicos (com exceção das betuminosas que são foto-degradáveis) e são consideradas de médio desempenho ou média performance. Possuem alta resistência a alcalis, sais e ácidos fracos. Têm comportamento conforme a resina formada de polímeros termoplásticos, ou seja, amolecem com a temperatura (aproximadamente acima de 60° C) e endurecem com o frio. As do tipo betuminosas chegam a degradar quando expostas a temperaturas acima de 80° C.

B) Tintas com Ligante Oleoso e que formam filmes pela adsorção do Oxigênio do ar. Também existem dois tipos: as baseadas em óleos vegetais e as de resinas alquídicas. As baseadas em óleos vegetais possuem algumas desvantagens como secagem lenta e resistência físico-química muito baixa. As tintas alquídicas são bastante conhecidas e comercializadas. Como já classificada anteriormente, as alquídicas pertencem ao grupo que forma filme pela absorção de O₂ do ar. Na realidade, a solidificação do filme se dá po oxidação da resina . O tempo para que isso ocorra depende mais da composição da resina que da temperatura durante a secagem.

A composição das resinas alquídicas é , geralmente, classificada em 5 tipos, de acordo com a tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Relação entre classificação e quantidade de óleo na resina.

Muito Curtas em Óleo	30 a 40% de Óleo
Curtas em Óleo	40 a 50% de Óleo
Médias em Óleo	50 a 60% de Óleo
Longas em Óleo	60 a 70% de Óleo
Extra Longas em Óleo	acima de 70% de Óleo

Quanto menor a quantidade de óleo da resina, mais rápida é a secagem e maior a resistência, mas em contra-partida, menor é a sua molhabilidade (penetração por umectação ao substrato) o que dificulta alguns tipos de aplicação , como trincha ou rolo.

As tintas alquídicas ainda possuem algumas características interessantes, e entre elas, podemos ressaltar: possuem alta viscosidade o que implica em pouca penetração em

substratos porosos. Após a cura, o filme é insolúvel no seu solvente. Por ser sensível a álcalis e ambientes marinhos, é desaconselhável como revestimento protetor, mas é excelente na utilização como tinta envenenada ou antiincrustante, pois a saponificação favorece a liberação de biocidas. Tem uma performance apenas regular. Não se prestam à condições de imersão e a resistência ao calor situa-se entre 80 e 100° C.

Estas tintas podem ser encontradas com as seguintes resinas: a óleo, alquídicas, alquídicas modificadas, ésteres de epóxi e óleo-uretânicas.

C) Tintas que curam pela reação química entre dois componentes. As tintas dessa categoria caracterizam-se por exibir alta resistência físico-química, alto grau de sofisticação e complexidade, o que implica em muito cuidado e atenção, principalmente durante a aplicação. As principais características desse tipo de tinta serão apresentadas a seguir: podem curar em ambientes bastante úmidos e até molhados por não absorverem O₂ do ar para a solidificação do filme, possibilidade de composições sem solventes, alta resistência à álcalis e resistência ao calor situada na faixa de 100 a 120° C. Esses revestimentos podem ser formulados com as seguintes resinas: Epoxi, Epoxi-alcatrão, Epoxi-fenólica, Poliuretana, Poliester. Existe um revestimento à base de resina de silicone que possui alta resistência térmica, na faixa de 400 a 500 ° C.

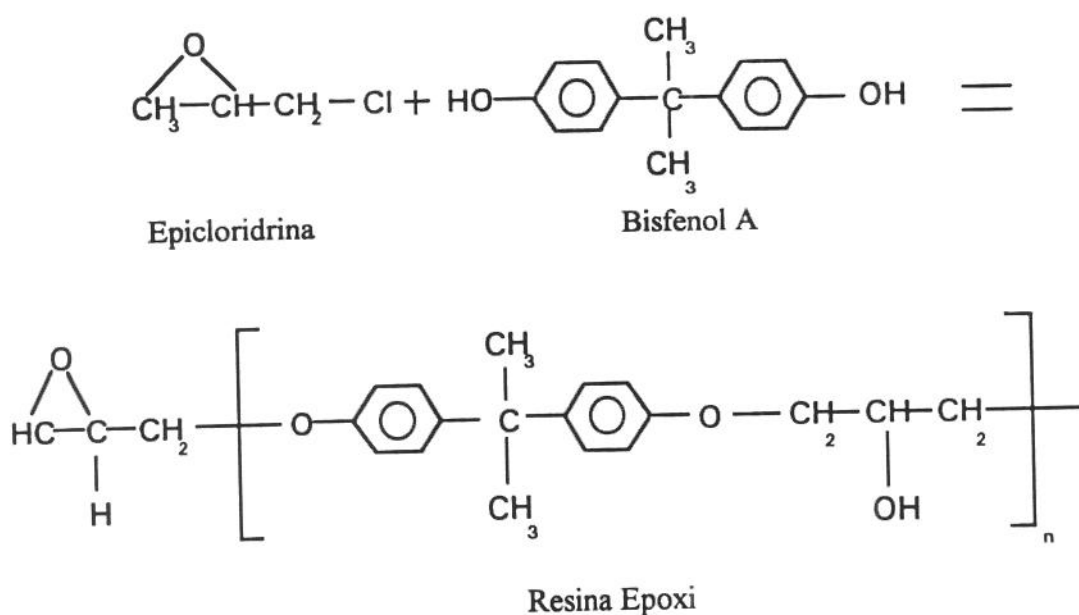
D) Tintas com Ligante inorgânico (mineral). Esta categoria até poderia ser incluída na anterior, se não fosse a diferença entre os ligantes utilizados. Estes ligantes possuem baixa resistência dielétrica e são os veículos ideais que compõe com o pigmento de pó de zinco, os modernos primers de zinco. Os dois tipos são: silicatos alcalinos solúveis em água, como o Silicato de Lítio, Silicato de Potássio e o Silicato de Sódio e silicatos hidrolizáveis solúveis em solventes orgânicos, como o Silicato de Etila.

Este tipo de classificação pode causar certa confusão pois muitas resinas podem estar presentes em mais de uma classificação. Pelo fato do ligante ser constituído de vários elementos, talvez o modo mais prático seja classificar a tinta pela sua resina principal. Como já foi dito anteriormente, na maioria das vezes, a tinta assume o comportamento da resina que ela é constituída. Os outros elementos têm a função de reforçar as características desejáveis da resina. Assim, teríamos as classificações das resinas, cujo comportamento poderíamos estender para o revestimento formado por elas. São muitas as resinas, e entre elas poderíamos citar: as acrílicas, as poliaminas as celulósicas, epoxies, poliuretanas, fenólicas, betuminosas, poliofínicas, etc.

Nesse capítulo apresentaremos apenas as tintas que usamos como objeto de estudo, ou seja, as tintas com resina epoxi, poluretana, acrílica e alquídica.

EPOXI

Também conhecida por resina ethoxilene. A primeira patente dessa resina foi em 1936 e o seu nome comercial (até hoje) ficou Araldite. A resina epoxi mais usada, que é o produto de condensação entre a Epicloridrina e o Bisfenol A, foi produzida em 1939. São usadas como revestimento de manutenção industrial pela sua resistência à condições severas de uso [SEYMOUR, 1990]. Outra característica dessa resina é que por existirem diversos tipos, ela pode se apresentar desde a forma pastosa até a forma líquida. Apresentam, em geral, boa resistência química, resistência à abrasão e excelentes propriedades de flexibilidade e adesão [FAZANO].



POLIURETANAS

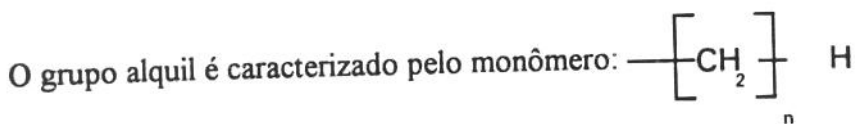
Bayer produziu poliuretanas em 1937 usando isocianatos difuncionais e dióis e as comercializou em 1940. Houve uma interrupção no desenvolvimento devido à II Guerra Mundial. Sistema com 1 componente baseados em reações de diisocianatos e óleos insaturados, sistemas de 2 componentes e revestimentos de cura úmida também foram introduzidos e ainda estão em uso [SEYMOUR, 1990]. Neste tipo de resina é encontrado

tanto os termoplásticos como os termofixos [BLASS,1988]. As resinas poliuretânicas possuem alta performance, alta resistência a agentes químicos, resistência à abrasão e devido à sua excelente resistência a raios U.V., possuem grande beleza de acabamento e retenção de brilho [NUNES,1990].



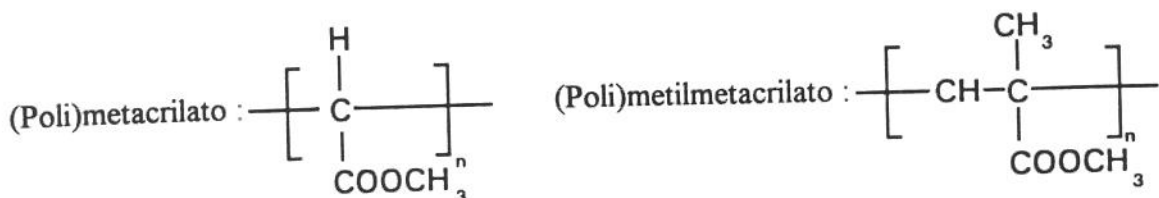
ALQUÍDICAS

São produzidas através da reação de termofixação entre um álcool (mono ou polivalente) e um ácido carboxílico em presença de um óleo secativo ou não-secativo. Essa reação origina uma família com propriedades filmogênicas características de grande importância para a tecnologia dos revestimentos. Existem dois tipos, as não-modificadas (grupo principal : ftalato-glicerina) e as modificadas que se dividem em três grupos: Modificada com ácidos monobásicos / alcoóis; modificadas com resinas sintéticas e modificadas com resinas naturais [FAZANO].



ACRÍLICAS

As resinas acrílicas são consideradas uma subclasse das poliolefinicas. São derivadas do ácido acrílico ou metacrílico o que faz com que tenhamos dois monômeros característicos desse tipo de resina, o polimetilmetacrilato ou metacrilato de metila (PMMA) e o polimetacrilato (MMA) [BLASS, 1988]. O PMMA foi introduzido no fim dos anos 30 e uma das suas primeiras aplicações foi na substituição do vidro nas carlingas de aviões durante a II Guerra Mundial [DAVIS, 1983]. Os dois monômeros são apresentados abaixo:



Emulsões aquosas dessas resinas são preferidas para revestimentos à base de água. Emulsões de PMMA ou copolímeros de MMA são produzidas diretamente através da polimerização por emulsão dos monômeros usando iniciadores solúveis em água, surfactantes e solventes coalescentes [SEYMOUR,1990].

Características principais: o metilmetacrilato confere dureza nos filmes e o etilacrilato, flexibilidade. Além disso, as resinas acrílicas possuem excelente resistência aos raios U.V., grande beleza e razoável resistência à álcalis e ácidos [NUNES,1990]. Aplicações mais usuais: revestimentos para madeira, concreto, papel, têxteis e metais.

3.3 - Degradação de Polímeros

Para entendermos a degradação das tintas, primeiro temos que ser apresentados à degradação de polímeros. O termo degradação polimérica é usado para apontar mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas causadas por reações químicas envolvendo cisão de ligações na cadeia principal de uma macromolécula (polímero) [SCHNABEL,1981]. A degradação causa mudanças irreversíveis e, normalmente indesejáveis, o que caracteriza a deterioração do material [AGNELLI,1990]. A taxa de deterioração depende da natureza do material, por exemplo, as rochas mais duras do solo terrestre demoram milhões de anos para deteriorarem enquanto que alguns polímeros orgânicos podem ter a maioria das suas propriedades alteradas após poucos dias de exposição a atmosfera [DAVIS,1983].

Os polímeros, largamente utilizados são uma categoria altamente exposta às intempéries e o estudo de sua degradação tem grande interesse para a predição de sua vida útil e planejamento de manutenção e reposição. Ainda não existe uma classificação climática para a deterioração de materiais, principalmente devido ao fato de que a deterioração de materiais feitos pelo homem ainda está em sua infância. Tem -se observado alguns efeitos da interação ambiente-polímero e alguns exemplos podem ser citados: a indução de trincas sob tensão de borrachas pelo ozônio, a descoloração de polímeros pela luz solar e a variação dimensional dos nylons [GREATHOUSE,1954].

Para a abordagem do assunto, vamos dividi-lo em três partes: Agentes de degradação, tipos de degradação e mecanismos de degradação.

Os agentes de degradação podem ser considerados como os causadores do processo de deterioração do material. São eles que propiciam o início do processo, podendo atuar sozinhos ou combinados. Os agentes de degradação podem ser : físicos, químicos e biológicos [AGNELLI,1990]. Entre os físicos, temos: luz solar, temperatura e atrito mecânico.

Luz Solar - A intensidade de luz solar incidente sobre a superfície terrestre depende da hora, do dia (movimento da Terra em torno do próprio eixo) e da época do ano (movimento da Terra em torno do Sol - maior ou menor proximidade).

A radiação solar que penetra na atmosfera terrestre é atenuada pelos constituintes gasosos da mesma [HENDERSON,1970]. A composição da radiação que atinge a superfície da Terra é ,aproximadamente, 5% UV (Ultravioleta) , 45% visível e 55% IF (Infravermelho). A camada de ozônio (cuja espessura é próxima a 0,3 cm) é a principal responsável pela atenuação dos raios UV. Para a maioria dos materiais poliméricos, a causa principal para a perda de suas propriedades é o ataque fotooxidante, uma ação combinada de O₂ e da luz solar na estrutura química.

Temperatura - A temperatura do ar é consequência da radiação solar. Tensões mecânicas podem ser induzidas em sistemas compostos contendo materiais com diferentes coeficientes de expansão . Por exemplo, fibra de carbono reforçada com epoxy ($C_{fc} = 0$ e $C_{epoxy} = 5 \times 10^{-5} \text{ C}^{-1}$). Além disso, a temperatura em si pode influenciar o material : baixas temperaturas reduzem a flexibilidade de um material emborrachado e altas temperaturas amolecem termoplásticos mais rígidos.

A temperatura da superfície de um objeto exposto à luz solar é significativamente maior que o ar ao redor. A diferença entre os dois se deve a fatores como intensidade da radiação, velocidade do vento, formato do objeto, natureza do material, acabamento superficial, capacidade calorífica e condutividade térmica [HAYNES,1952]. O acabamento superficial do material pode ser polido ou opaco e a cor ajuda a determinar a fração de radiação solar absorvida. A temperatura adquirida por um objeto como consequência da absorção depende da condutividade térmica e da capacidade calorífica do material. Para materiais poliméricos, estes dois últimos fatores são geralmente baixos: temperatura altas podem ser alcançadas, mas caem rapidamente. Existem estudos que mostram que superfícies negras atingem temperaturas quase 30 °C acima da temperatura ambiente.

Agentes químicos: água (umidade), ácidos, bases, solventes, outros produtos químicos, Oxigênio, Ozônio, e poluentes atmosféricos.

Umidade - A importância da água na degradação de materiais orgânicos está na combinação de suas propriedades físicas únicas com a sua reatividade química.

A atmosfera contém uma alta quantidade de vapor d'água que, quantitativamente, é expresso em termos de umidade relativa. Por definição, umidade relativa é a razão entre a quantidade de água contida em um volume de ar e a quantidade que o mesmo volume teria caso estivesse totalmente saturado à mesma temperatura. Se a temperatura diminui, a habilidade de reter umidade é reduzida até que, a uma temperatura definida, o ar se torna saturado e a precipitação ocorre. Isto pode ocorrer sob a forma de orvalho, geada, chuva ou neve de acordo com a temperatura ambiente. A precipitação pluviométrica é maior nas áreas intertropicais [DAVIS,1983].

A presença de água líquida, principalmente a sua duração sobre uma superfície, é importante na determinação de taxas de ruptura de tintas e compositos.

Diversos produtos químicos - Pela própria natureza, estes compostos podem reagir com o material e deteriorá-los. O Oxigênio e o Ozônio atuam como agentes oxidantes, rompendo cadeias poliméricas.

Poluentes - É fato que o ar nunca está livre de poeira ou fumaças em suspensão, ou seja, partículas de matéria sólida. Essas partículas, qualquer que seja a forma de suspensão em que se encontre, podem permanecer por longos ou curtos períodos (dependendo das condições climáticas), mas inevitavelmente acabarão se depositando sobre uma superfície qualquer. O acúmulo de poeira, de modo a formar um revestimento sobre a superfície, pode causar uma série de efeitos na estabilidade do material. Conforme a natureza química dessa poeira, ela pode atacar a superfície, favorecer um processo hidrolítico ao aprisionar água dentro dela e funcionar como uma armadilha para que materiais biologicamente ativos se agarrem e cresçam.

Agentes biológicos - Microorganismos, tais como fungos e bactérias, em busca de alimento (carbono), se instalam sobre o polímero alterando o meio e, principalmente, atacando quimicamente as superfícies poliméricas.

Os tipos de degradação podem ser considerados como a consequência dos ataques dos agentes causadores. Agnelli [AGNELLI,1990] propõe uma classificação mais complexa dividida em vários critérios :

A) Quanto à severidade da degradação - Pode ser estrutural ou superficial. A estrutural altera as propriedades mecânicas, térmicas, etc., comprometendo o desempenho do material. A superficial altera os aspectos visuais, principalmente a cor.

B) Quanto ao mecanismo geral de degradação - Este parâmetro está intimamente ligado ao anterior: degradação com e sem cisão da cadeia principal. Quando ocorre cisão da cadeia, as alterações são drásticas o que significa mudança estrutural do polímero. As alterações sem cisão implicam em formações de ligações cruzadas, substituição ou eliminação de grupos laterais, reações entre esses grupos, etc.

C) Quanto ao momento de atuação dos agentes de degradação - Os agentes podem atuar durante o processamento, em condições de uso e após o uso do polímero.

D) Quanto aos próprios agentes de degradação - Essa classificação já foi vista anteriormente.

E) Quanto aos processos responsáveis pela degradação - Este talvez seja o critério mais utilizado pela literatura [SCHNABEL,1981][AGNELLI,1990]. A degradação é classificada pelo modo como se dá o início dela: degradação térmica, degradação mecânica, degradação química, biodegradação, fotodegradação degradação por radiações ionizantes, termooxidação, fotooxidação, degradação termomecânica, degradação mecanoquímica e fotobiodegradação.

As mais importantes são as degradações térmica, mecânica, química, bio e fotodegradação, às quais daremos uma atenção maior. As outras são combinações entre dois processos ou entre um processo e agente de degradação. Ex: termo e fotooxidação são as degradações térmica e fotodegradação combinadas com a presença de Oxigênio que influencia o processo. Termomecânica e mecanoquímica são combinações entre dois processos, assim como fotobiodegradação. Os processos combinados exigem análises mais complexas que os processos isolados.

Degradação Térmica - Este tipo de degradação se refere a casos em que o polímero começa a apresentar mudanças químicas, a altas temperaturas, sem o envolvimento simultâneo de outro componente. Isto é bastante questionável, pois um material nunca é quimicamente 100% puro, assim as impurezas podem ser um componente reagente.

Degradação Mecânica - Geralmente se refere aos efeitos macroscópicos trazidos pela influência de forças cisalhantes. Além do fato de que as fraturas poliméricas podem determinar as aplicações dos plásticos (fator limitante), é necessário ressaltar que os processos de indução de tensão em materiais poliméricos são frequentemente acompanhados de rupturas de ligações nas cadeias principais.

Degradação Biológica - Este tipo de degradação é fortemente relacionada com degradação química até onde diz respeito ao ataque microbiótico. Microorganismos produzem uma grande variedade de enzimas que são capazes de reagir com polímeros sintéticos e naturais. O ataque enzimático do polímero é um processo químico o qual é induzido pelos microorganismos a fim de obter comida (o polímero serve como fonte de carbono). O ataque microbiótico dos polímeros ocorre em uma grande faixa de temperatura. Temperaturas ótimas de proliferação tão altas como 60° ou 70° C são comuns.

Degradação Química - A degradação química se refere, no sentido restrito, exclusivamente a processos que são iniciados por influência de agentes químicos (isto é, ácidos, bases, solventes, gases reativos, etc.) postos em contato com polímeros. Em muitos casos, uma modificação significativa é observada somente em altas temperaturas pois a energia de ativação desses processos é alta [SCHNABEL, 1981].

Fotodegradação - Por definição, a fotodegradação, ou fotólise é a quebra de cadeias poliméricas em presença de luz solar, pois a porção ultravioleta do espectro de luz solar pode ser absorvido por muitos materiais poliméricos. **Degradação Fotoquímica** - Refere-se à mudanças químicas e físicas causadas pela irradiação do polímero com luz ultravioleta ou luz visível. Também é conhecida por degradação polimérica induzida por luz. Em geral, foto reação em polímeros comerciais são prejudiciais: torna-os quebradiços e causam mudanças de cor.

Para o início das reações fotoquímicas, é necessário a existência de grupos cromofóricos nas macromoléculas, ou nos aditivos. Os cromóforos são grupos químicos

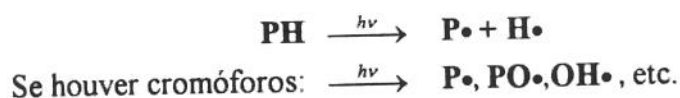
funcionais que funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem fortemente a radiação UV solar (na faixa de 400 nm), comprometendo a estabilidade do polímeros. Eles são resíduos de catalisadores dos processos de síntese e traços de metais dos equipamentos de processamento dos polímeros. Os cromóforos mais comuns em polímeros são: os grupos carbonilas (>C=O) e os hidroperóxidos (ROOH). As insaturações (-C=C-) e os anéis aromáticos presentes em alguns polímeros também são cromóforos [AGNELLI,1990]. O resultados desses processos químicos podem levar a sérias deteriorações de suas propriedades. A existência de grupos cromofóricos não é pré-requisito como no caso da fotodegradação desde que todas as partes da molécula sejam capazes de interagirem com a radiação [SCHNABEL,1981].

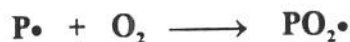
Radiações de alta energia, tais como radiação eletromagnética (raios-X, Raios- γ) ou radiações de partículas (raios α , elétrons acelerados, neutrons e produtos de fissão nuclear), não são específicas quanto à absorção.

Desde que a produção de polímeros em larga escala se iniciou a poucas décadas atrás, o interesse dos produtos de plásticos está desenvolvendo métodos para prevenir a fotodegradação. A esse respeito, reações fotolíticas de importância especial são reações oxidativas de cadeia iniciadas com luz UV, isto é, processos autooxidativos, também conhecidos por fotooxidação (fotodegradação em presença de O_2).

Temos um interesse particular na fotooxidação porque nesse estudo será feito um envelhecimento acelerado do polímero através desse processo de degradação. A presença do Oxigênio no processo tem a função de acelerá-lo e promover o que chamamos de reação em cadeia. A principal característica da reação em cadeia é a autopropagação do processo, uma vez iniciado. Em outras palavras, os produtos da reação inicial são capazes de sofrer reações espontâneas com moléculas ainda intactas. Sob contínua iniciação a taxa de reação é acelerada, isto é, a conversão aumenta exponencialmente com o tempo de reação. O processo é iniciado com a quebra da cadeia pela luz e o Oxigênio reage com os radicais continuamente até a destruição do polímero [AGNELLI,1990]. As etapas dessa degradação são mostradas a seguir, na figura 3.2:

INICIAÇÃO :



CONVERSÃO DE RADICAIS

:

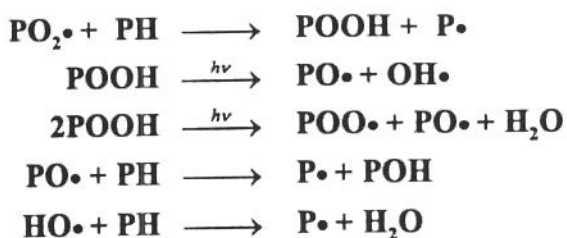
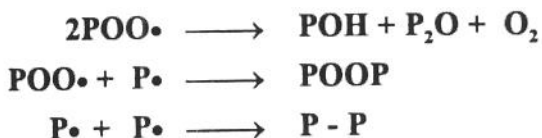
(ESTABILIZAÇÃO)**PROPAGAÇÃO:****TERMINAÇÃO:****PH = Polímero****PO₂· = Radical alcóxi****POOH = Hidroperóxido****P· = Radical Polimérico**

Figura 3.2 - Etapas de degradação de um polímero.

Referências Bibliográficas do CAP. 3

[SEYMOUR,1990] "Handbook of Organic Coatings - A comprehensive guide for Coating Industry" Seymour, R.B. e Mark, H.F., Elsevier Science Publishing Co.,1990.

[VITRUVIUS,1914] "The Ten Books of Architecture" Vitruvius, M., Harvard University Press, Cambridge, MA, 1914 em [SEYMOUR,1990].

[SUMARÉ] Documento Técnico de Circulação Interna - Sumaré Tintas.

[SCHWEITZER,1989] "Corrosion and Corrosion Protection Handbook - Second Edition, Revised and Expanded" Schweitzer, P.A. - Marcel Dekker Inc., New York, 1989.

[BLASS,1988] "Processamento de Polímeros" Blass, A., Editora da UFSC, 2ª edição, Florianópolis, 1988.

[FAZANO]"Tintas - Métodos de Controle de Pintura e Superfícies" Fazano, Carlos A.T.V. - Ed. Hemus, 2ª Edição,

[NUNES,1990] "Pintura Industrial na proteção anticorrosiva" Nunes, Laerce P.; Lobo, Alfredo C. - Livros Técnicos e Científicos Ed., Petrobrás, 1990.

[DAVIS,1983] "Weathering of polymers" Davis, A. e Sims, D.,Applied Science Publishers LTD.,1983.

[SCHNABEL,1981] "Polymer Degradation - Principles and Pratical Applications " Schnabel, W., MacMillan Publishing Co., Inc., New York, 1981.

[AGNELLI,1990] " Degradação e Estabilização de Polímeros" Agnelli, J.A.M., Apostila para curso editada pela UFSCar, 1990.

[GREATHOUSE,1954] "Deterioration of Materials" Greathouse, G.A. e Wessel, C.J., Reinhold Pub. Corp. , New York.,1954 em [DAVIS,1983].

[HENDERSON,1970] "Daylight and its Spectrum" Henderson, S.T. - Adam Hilger Ltda, London, 1970 em [DAVIS,1983]

[HAYNES,1952] ASTM Special Technical Publication, nº 133. Haynes, B.C.,1952 em [DAVIS,1983].

CAPÍTULO 4

A TÉCNICA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

4.1 - Introdução

Os fenômenos que ocorrem numa interface metal-solução sempre foram objeto de estudo, principalmente na área de eletroquímica, devido à sua complexibilidade. Podemos ter em uma interface [MATTOS,1982][VILCHE,1992] :

- ⇒ Reações Red-Ox.
- ⇒ Adsorção de íons.
- ⇒ Reações Químicas.
- ⇒ Processos Fotoquímicos.
- ⇒ Transporte de Matéria.
- ⇒ Transferência de Carga.
- ⇒ Formação de filmes/películas.
- ⇒ Queda ohmica na solução e no filme.

A maioria das técnicas para o estudo desses fenômenos são estacionárias, ou seja, é avaliado um parâmetro em função do tempo, por ex: ΔE ou ΔI . Vamos abordar aqui a técnica de Impedância eletroquímica, que é uma técnica não-estacionária e que têm sido muito usada na caracterização de vários fenômenos e materiais.

Desde a virada do século, por volta de 1899, a impedância já era usada como ferramenta de estudos na interface metal-solução. Warburg derivou uma equação para a impedância faradaica dos processos de difusão controlada que ficou conhecida até hoje como Impedância de Warburg [WARBURG,1899]. Apesar de muitos outros pesquisadores continuarem seus estudos com essa técnica, ela só ganhou um novo impulso no final da década de 60, quando a tecnologia eletrônica permitiu a construção de um instrumental mais adequado e preciso para medidas de impedância [EPELBOIN,1970].

Desde então, a técnica tem sido reconhecida como uma poderosa ferramenta para estudos de cinética e mecanismos de reação [PIENS,1981][WALTER,1991]

[WIART,1990][SLUYTERS-REHBACK,1969], avaliação e caracterização dos mais diversos materiais [WALTER,1981][KENDIG,1983][JUNGES,1990].

Uma das vantagens da técnica é que por ser baseada em perturbações de pequena amplitude (conforme será melhor detalhado no ítem 4.3), o sistema não é removido do seu equilíbrio o que confere uma grande confiabilidade entre os resultados obtidos e a situação real [FELIU,1988]. Outra vantagem é que, por ser transiente, ela pode caracterizar as várias etapas de uma reação e não apenas a etapa limitante do processo [MATTOS,1994].

4.2 - Fundamentos Básicos

A priori, podemos definir matematicamente impedância como uma relação linear entre uma grandeza qualquer X e uma outra grandeza Y . Nessa técnica, trata-se da relação entre uma perturbação (E ou I) e uma resposta à essa perturbação (I ou E). O mais comum é perturbarmos em potencial (E) e medirmos a variação em corrente (I) pois perturbações em potencial são muito mais rápidas. Só se perturba em corrente quando a reação de estudo é muito rápida [VILCHE,1992]. Assim, temos que a Impedância Z pode ser definida como uma relação entre E e I : $Z = E/I$. Essa relação já é conhecida da Física, onde, em um circuito elétrico de Corrente Alternada C.A., Z desempenha o mesmo papel que uma resistência R em um circuito de corrente contínua, ou seja, representa um obstáculo à passagem de corrente pelo circuito.

A Impedância Z pode ser representada por um número complexo : $Z = Z' + Z''j$, onde Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária, com $j = \sqrt{-1}$. Sendo uma grandeza complexa, pode ser representado vetorialmente , como mostra a figura 4.1:

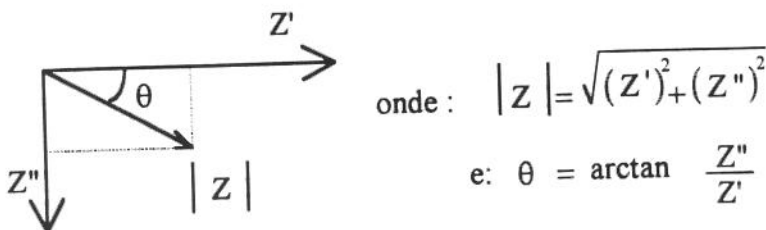


Figura 4.1 - Vetor Impedância

A partir de todos esses elementos, é definida a Admitância (Y) como o inverso da Impedância (Z) . Assim, temos Y graficamente na figura 4.2

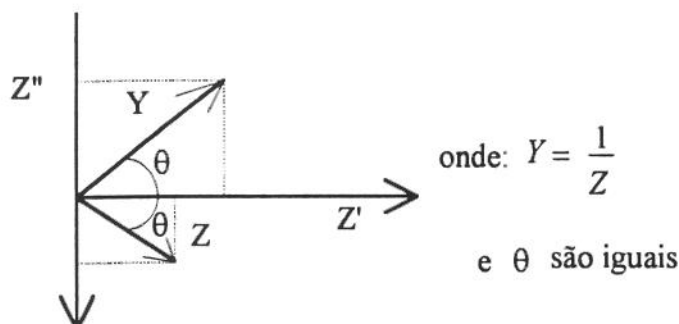


Figura 4.2 - Vetores Impedância e Admitância

A admitância é mais usada para perturbações em corrente pois: $Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{I}{E} = \frac{1}{Z} = Y$

A Corrente e o Potencial são funções periódicas, dependentes da frequência ω e do ângulo θ , como é mostrado a seguir:

$$E = |E| \text{sen}(\omega t) \quad \text{e} \quad I = |I| \text{sen}(\omega t + \theta)$$

De maneira análoga, Z é dependente da frequência ω e do ângulo θ .

Em um sistema resistivo puro, temos que E encontra-se em fase com a corrente I; em um sistema capacitivo puro, E está 90° atrasado em relação à corrente I e em um sistema indutivo, E está adiantado 90° em relação à corrente I, conforme ilustra a figura 4.3.

Supondo circuitos nos quais só tenhamos um elemento elétrico. As impedâncias desses circuitos seriam conforme mostram a tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Impedância de elementos elétricos

TIPO DE SISTEMA	REPRESENTAÇÃO DO ELEMENTO	IMPEDÂNCIA TOTAL	IMPEDÂNCIA DO ELEMENTO
RESISTIVO		$Z = Z_R$	$Z_R = R + 0j$
CAPACITIVO		$Z = Z_C$	$Z_C = 0 - 1/C\omega j$
INDUTIVO		$Z = Z_L$	$Z_L = 0 + L\omega j$

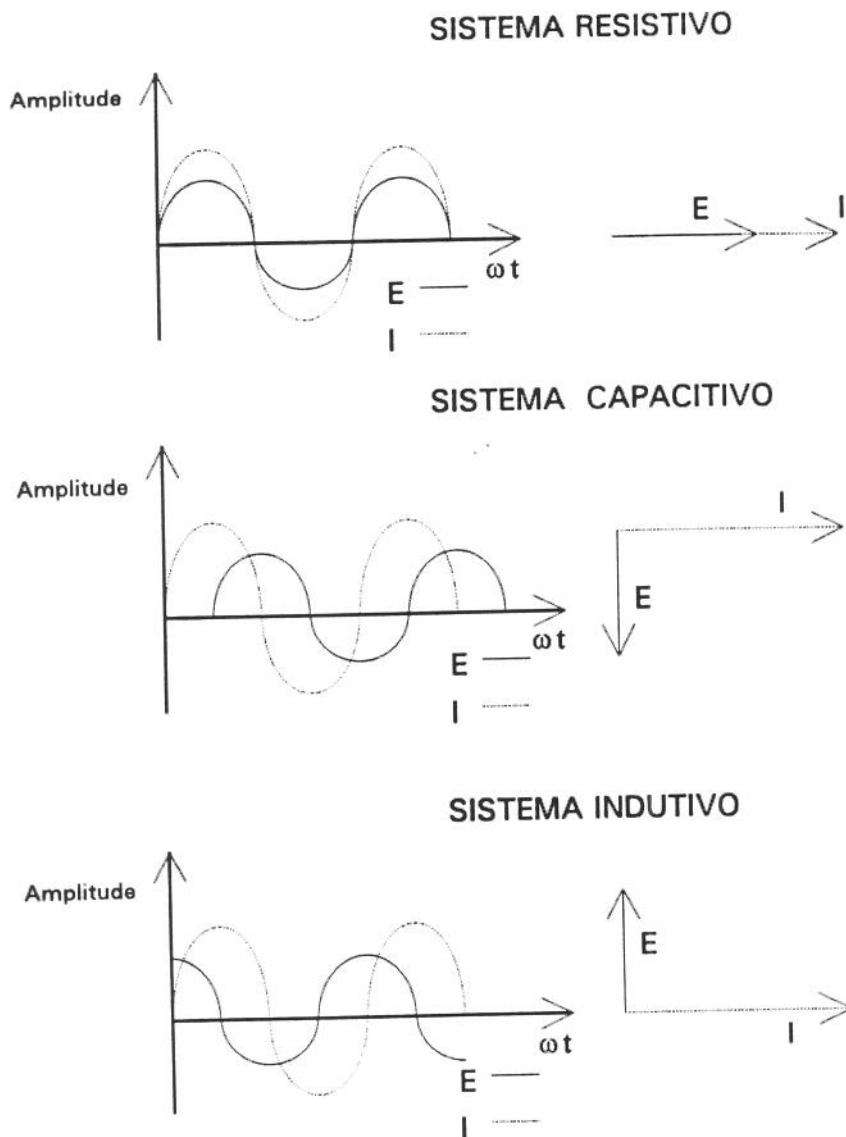


Figura 4.3 - Defasagem entre Corrente I e Potencial E

4.3 - A Técnica de Impedância Eletroquímica

A técnica consiste em perturbarmos um sistema (fig. 4.4) e obtermos a Impedância resultante para cada perturbação. A perturbação é feita com E (a uma dada frequência) e resposta é em I .Sendo Z a relação entre os dois, temos para cada frequência f (lembrando que $\omega = 2\pi f$) a Impedância total Z (Z' , Z'' , θ)

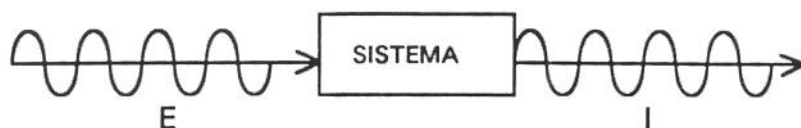


Figura 4.4 - Esquema de perturbação de um sistema

Em uma curva de polarização, temos que, ao aplicarmos uma variação de Potencial $\Delta E = E_2 - E_1$ em um sistema eletroquímico, isso implica em uma variação na Corrente, de I_1 para I_2 , conforme mostra a figura 4.5. Normalmente esse tipo de técnica desloca muito o sistema do seu estado original.

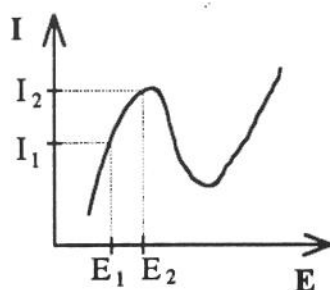


Figura 4.5 - Curva de Polarização de um Sistema

Quando aplicamos a técnica de Impedância, um sinal senoidal de pequena amplitude (no máximo 20 mV) é aplicado em torno de um ponto da curva (por ex., um valor E_0 qualquer). É como se reduzíssemos o ΔE para um valor tão pequeno que, praticamente não causasse nenhuma consequência irreversível para o sistema. Esse ΔE , provoca uma resposta ΔI , (fig. 4.6) também de pequena amplitude. [MATTOS, 1982]

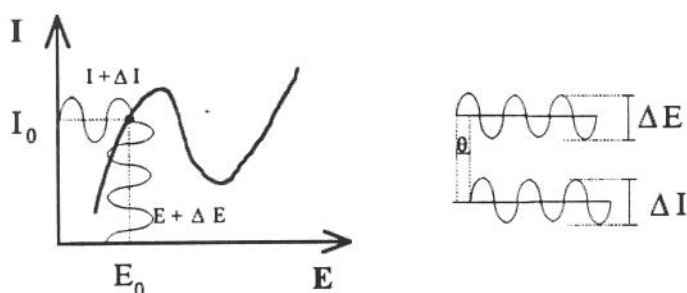


Figura 4.6 - Perturbação em torno de um Ponto de um Sistema

Assim, o sistema é considerado linear em torno do ponto E_0, I_0 . Esse E_0 pode ser o potencial de repouso do Sistema (medidas em circuito aberto O.C.) ou um potencial imposto, por ex. um potencial para uma eletrodeposição ou dissolução (sistema polarizado).

O sistema a ser estudado é submetido à várias perturbações, sempre com a mesma amplitude, mas em frequências diferentes (ou seja, é feita uma varredura de frequências) o que caracterizará o sistema através da Impedância. Para cada frequência, temos uma resposta em impedância correspondente à essa perturbação.

A avaliação e interpretação é feita através de tabelas e gráficos, sendo que os mais comuns são os de Nyquist ($Z'' \times Z'$) e os de Bode ($Z \times f$ e $\theta \times f$). Um sistema simples é o de um metal imerso em um eletrólito.

O circuito que melhor representa este sistema é apresentado na figura 4.7:

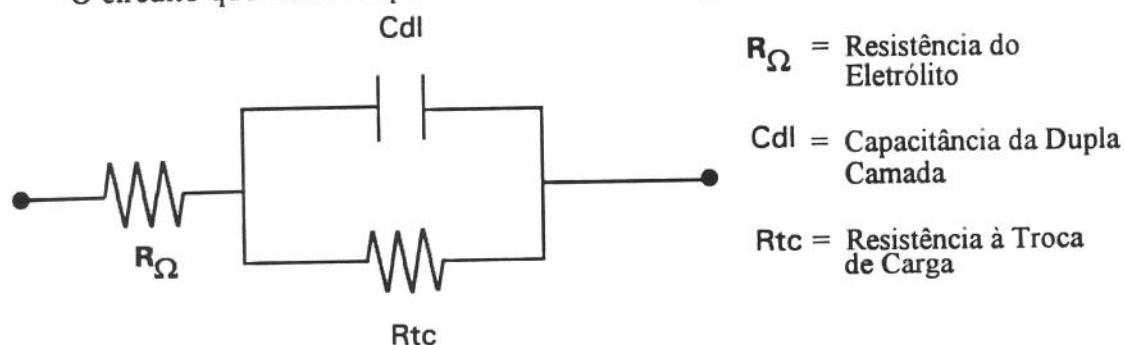
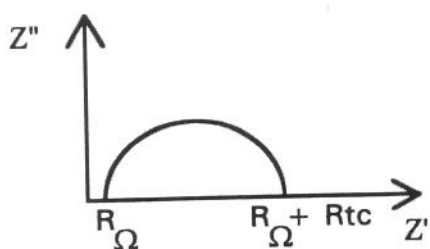


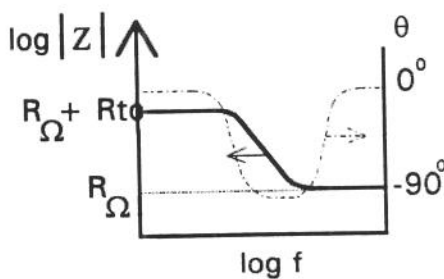
Figura 4.7 - Circuito Equivalente do Sistema metal/Eletrólito

Esse sistema, produz gráficos de Impedância como mostra a figura 4.8.

DIAGRAMA DE NYQUIST



DIAGRAMAS DE BODE



$\omega = 0 \rightarrow Z = R_{\Omega} + R_{tc}$

$\omega = \infty \rightarrow Z = R_{\Omega}$

Figura 4.8 - Diagrama de Bode e de Nyquist para Sistema Metal/Eletrólito

Para finalizar a compreensão da técnica, é necessário conhecermos um conceito muito utilizado em estudos cinéticos e também em estudos com impedância: Constante de tempo τ . Por definição, Constante de tempo é o tempo necessário para que o valor inicial de uma função chegue à $1/e$ do seu valor inicial (e é o numero de Neper) [MATTOS,1994].

As constantes de tempo são identificadas tanto no domínio do Tempo como na domínio da frequência (técnica de Impedância). No domínio do tempo, elas estão localizadas na região transiente, entre a perturbação e a resposta estacionária (região esta não caracterizada pelas técnicas estacionárias), conforme já foi mencionado anteriormente. No domínio da frequência, é caracterizado por cada uma das curvas. Em ambos os casos, as constantes correspondem a cada um dos fenômenos do sistema em estudo.

No espaço temporal, um fenômeno que apresente um comportamento capacitivo, causará um decaimento na corrente e um fenômeno indutivo, um aumento na mesma como mostra a figura 4.9. No domínio da frequência, tanto o fenômeno capacitivo quanto o indutivo são representados por um arco (um semi círculo) que inicia em altas frequências para baixas frequências. A diferença é que o indutivo é sempre o inverso do capacitivo, como mostra a figura 4.10 [MATTOS,1982].

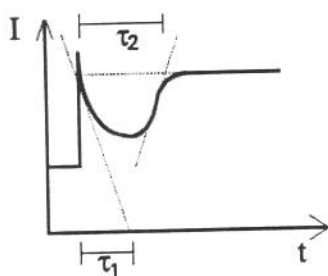


Figura 4.9 - Constante de Tempo no Domínio Temporal

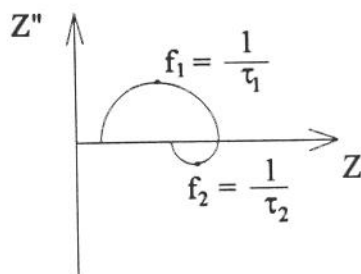


Figura 4.10 - Constante de Tempo no Domínio da Frequência

No caso de circuitos mais complexos, teríamos maior número de constantes e os resultados seriam uma associação entre as mesmas. Existem estudos que mostram as condições para que estas curvas sejam visualmente distintas [WALTER,1981].

O equipamento básico para a aplicação da técnica é : um potenciostato, um gerador de frequência e um registrador.

4.4 - Avaliação de Polímeros

A técnica de Impedância tem sido muito utilizada para avaliação do comportamento de revestimentos orgânicos (tintas). Muitos pesquisadores têm publicado estudos a respeito de propriedades e performance de polímeros e verificando a influência de diversos parâmetros de interesse acadêmico e comercial desse tipo de material. A variação de PVC (concentração volumétrica de pigmento) e a influência de Alumínio da composição [MARGARIT,1987], o estudo da interface revestimento-substrato [ARMSTRONG,1992] [KENDIG,1983][KENDIG,1990][MURRAY,1992], encharcamento de filmes poliméricos, modelamentos da superfície [MANSFELD,1991][HIRAYAMA,1991]etc., são alguns exemplos.

Existem estudos que mostram que as propriedades de uma tinta estão intimamente ligadas com a capacitância e resistência da mesma, assim teremos, a partir da análise gráfica de impedância, um perfil da tinta que será avaliada. Um sistema desse tipo pode ser representado por um circuito equivalente conforme mostrado na figura 4.11:

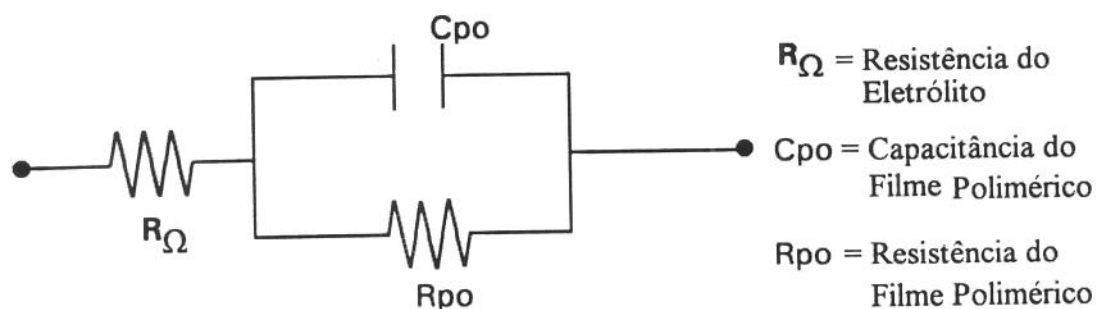


Figura 4.11 - Circuito Equivalente para filmes poliméricos.

Um bom revestimento apresenta uma capacitância muito alta que é detectado a altas frequências. Isto faz com que a curva característica desse sistema seja teoricamente uma reta paralela ao eixo Imaginário, cujo ponto de intersecção com o eixo Real seja a Resistência do eletrólito R_{Ω} (fig. 4.12). É como se a característica capacitiva dominasse a resistiva do sistema. Essa reta, na realidade não é uma reta e sim, o início de um imenso arco que fecharia com muitas décadas de frequência. A medida que o sistema passa a ter características resistivas, esse arco intersecciona o eixo Real no valor $R_{\Omega} + R_{tc}$ o que significa que ele vai perdendo sua capacidade como proteção (figuras 4.13 e 4.14).

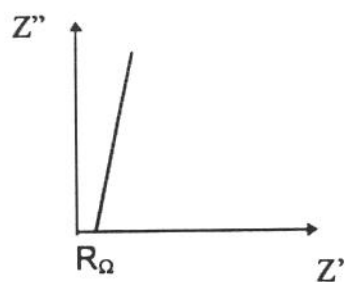


Figura 4.12

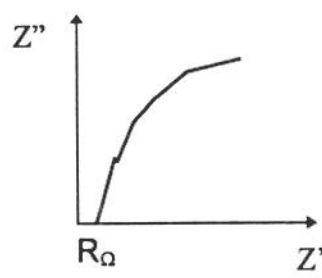


Figura 4.13

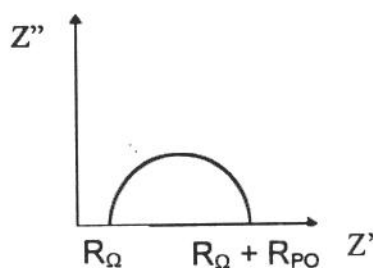


Figura 4.14

É esperado que os sistemas estudados, apresentem esse comportamento, à medida que os filmes poliméricos se degradem.

Referências Bibliográficas do Cap. 4

[MATTOS,1982] "Caracterização dos Processos de Eletrodo com auxílio da Técnica de Impedância Eletroquímica" Mattos, Oscar R.- Conferência Plenária, 9º Seminário Nacional de Corrosão (SENACOR), Anais, pp. 01-21,1982.

[VILCHE,1992] Vilche, Jorge R.- Anotações do curso de Impedância realizado na UFSCar em Março de 1992.

[WARBURG,1899] Warburg, E. - Ann. Physik, 67, 493, 1899 em [YEAGER,1972].

[YEAGER,1972] "Techniques of Electrochemistry" Yeager, E. e Salkind, A.J., Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., 1972.

[EPELBOIN,1970] "Etude et Réalisation d'un Potentiostat Destiné aux Mesures d'Impédance Electrochimique entre 10⁵ Hz et 50 Hz" Epelboin, J.; Gabrielle, C. ; Lestrada, J.C. - Rev. Gén. d'Elec., vol 79 (8), pp 669, 1970.

- [PIENS,1981] "Electrochemical Methods to Determine the Corrosion Rate of Coated Metals" Piens, M.; Hubrecht, J. e Vereecken, J. - 8th International Congr. Met. Corrosion, pp. 1021-1025, 1981.
- [WALTER,1991] "The Application of Impedance Spectroscopy to study the uptake of Sodium Chloride Solution in painted Metals" Walter, G.W. - Corrosion Science vol. 32, nº 10, pp. 1041-1058, 1991.
- [WIART, 1990] "Elementary Steps of Eletrodeposition Analysed by mean of Impedance Spectroscopy" Wiart, R. - Electrochemica Acta, vol. 35 , nº 10, pp1587-1593, 1990.
- [SLUYTERS-REHBACK,1969] "On the Impedance of Galvanic Cells XXVIII. The Frequency Dependence of the Eletrode Addimittance for Systems with first order Homogeneous Chemical Reaction and Reaction occouring Simultaneously" Sluyters-Rehback, M.; Sluyters. J.H. - Jornal of Electroanal. Chem. , 23, pp457-474, 1969.
- [WALTER,1981] "Application of Impedance Measurements to Study Performance of Painted Mertals in Agressive Solutions"Walter, G.W. - J. Electroanal. Chem., 118, pp. 259-273, 1981.
- [KENDIG,1983] "Determination of the Long Term Corrosion Behavior of Coated Steel with A.C. Impedance Measurements" Kendig, M.; Mansfeld, F.; Tsai, S. - Corrosion Science, vol. 23, nº 4 , pp. 317-329, 1983.
- [JUNGES,1990] "Using Electrochemical Impedance Spectroscopy to study Lacquered Tin Plate" Junges, P.; Bitten, L.; Guyron, M.L. - 2nd North American Tin Plate Conference, Illinois, U.S.A., 1990.
- [FELIU,1988] "Correlação entre as Técnicas de Resistência de Polarização linear e Impedância Aplicadas ao Estudo do Aço Galvanizado Pintado" Corrosão e Proteção de Materiais vol. 7 nº 5, pp209-215, 1988.
- [MATTOS,1994] Mattos, Oscar R. - Anotações de Ciclo de palestras sobre Imepedância Eletroquímica promovido pelo IPT-SP, de 20/06/1994 a 01/07/1994.

[MARGARIT,1987] "Aplicação da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudo de Tintas sob a forma de Filmes Livres e Aplicadas sobre Aço Carbono" , Isabel C. P.- Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro em 1987.

[ARMSTRONG,1992] " Impedance Studies into the Corrosion Protective Performance of a Commercial Epoxy Acrylic Coating formed upon Tin Plated Steel " Armstrong, R.D.; Wright, J.D. - Journal of Applied Electrochemistry , 22 , pp. 795- 800, 1992.

[KENDIG,1990] "Basics Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals " Kendig, M.; Scully J. - Corrosion, vol. 26, nº-1 , pp. 22-29, January, 1990.

[MURRAY,1992] "Testing Organic Architectural Coating in ASTM Synthetic Seawater Immersion Conditions Using EIS " Murray, J.N.; Hack H.P. - Corrosion Vol. 48, nº 8 , pp. 671-685, 1992.

[MANSFELD,1991] "Determination of Coating Deterioration with EIS " Mansfeld, F.; Tsai, C.H. - Corrosion, vol 47, nº 12, pp. 958-963, 1991.

[HIRAYAMA,1991] "Electrochemical Impedance for Degraded Coated Steel Having Pores" Hirayama, R.; Haruyama, S. - Corrosion, vol. 47, nº 12, pp. 952-958.

CAPÍTULO 5

MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 - Introdução

Este capítulo visa apresentar os materiais, equipamentos e procedimento utilizado para concluir a parte experimental do estudo. A sequência aqui apresentada será em ordem cronológica, ou seja, a preparação das amostras e o procedimento experimental, sendo que este será sub-dividido em : envelhecimento acelerado, análise visual, medidas de espessura dos filmes, análises de impedância e análise da morfologia através de fotos dos revestimentos.

5.2 - Os Sistemas de Pintura

5.2.1 - Sistema Epoxi/Poliuretano

- Primer epoxi-isocianato bicomponente.
- Intermediário epoxi modificado bicomponente.
- Acabamento poliuretânico alifático bicomponente.

5.2.2 - Sistema Acrílico/Água

- Primer acrílico modificado solúvel em água monocomponente.
- Acabamento acrílico modificado solúvel em água monocomponente.

5.3.2 - Sistema Epoxi/Alumínio

- Epoxi-mastic de alumínio modificado bicomponente.

5.3.4 - Sistema Alquídico

- Washprimer
- Primer alquídico modificado com resina fenólica.
- Acabamento alquídico modificado com resina fenólica.

5.3 - Preparação das Amostras

As amostras foram produzidas através da aplicação dos sistemas sobre papel siliconado de onde foram destacados na forma de filmes livres. Os corpos de prova têm em média, as seguintes dimensões: 10 cm x 15 cm. A aplicação dos componentes dos sistemas (primer, intermediários e acabamentos) seguiram as especificações do fabricante e foram executadas pelo mesmo. Por serem quatro sistemas, envelhecidos em 5 ciclos e 3 corpos de prova para cada ciclo, o total resultou em 72 corpos de prova, que foram acondicionados sem contato com a luz ambiente para evitar uma possível degradação.

5.4 - Procedimento Experimental

5.4.1 - Envelhecimento Acelerado

Os corpos de prova foram dispostos dentro de um Weatherometer tipo Carrocel, com uma lâmpada de Xenônio de 6500 W e ciclos acumulativos de 120 horas cada, totalizando 600 horas de exposição a 70°C , umidade de constante e radiação com luz U.V.

5.4.2 - Análise visual após os envelhecimentos

Foi feita uma análise visual para verificar se houve alguma mudança significativa em termos de cor, flexibilidade, fragilidade e brilho, das amostras.

5.4.3 - Medidas de Espessuras

Os corpos de prova tiveram sua espessura medida em cinco pontos distribuídos ao longo da sua superfície, utilizando-se para isso um micrômetro .

5.4.4 - Medidas de Impedância

As medidas de Impedância foram realizadas a temperatura ambiente e em circuito aberto, com um Potenciostato/Galvanostato Model 273A, um Lock In Model 5210 e um software M388, todos EG&G PAR (fig. 5.1). Foi usada uma cela de dois eletrodos (fig. 5.2) , sendo que o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo eram chapas de platina com área de 8 cm². A amostra foi

fixada por dois o-rings entre dois compartimentos idênticos de vidro pirex, contendo NaCl a 3,5%. A área da amostra foi de 20 cm².

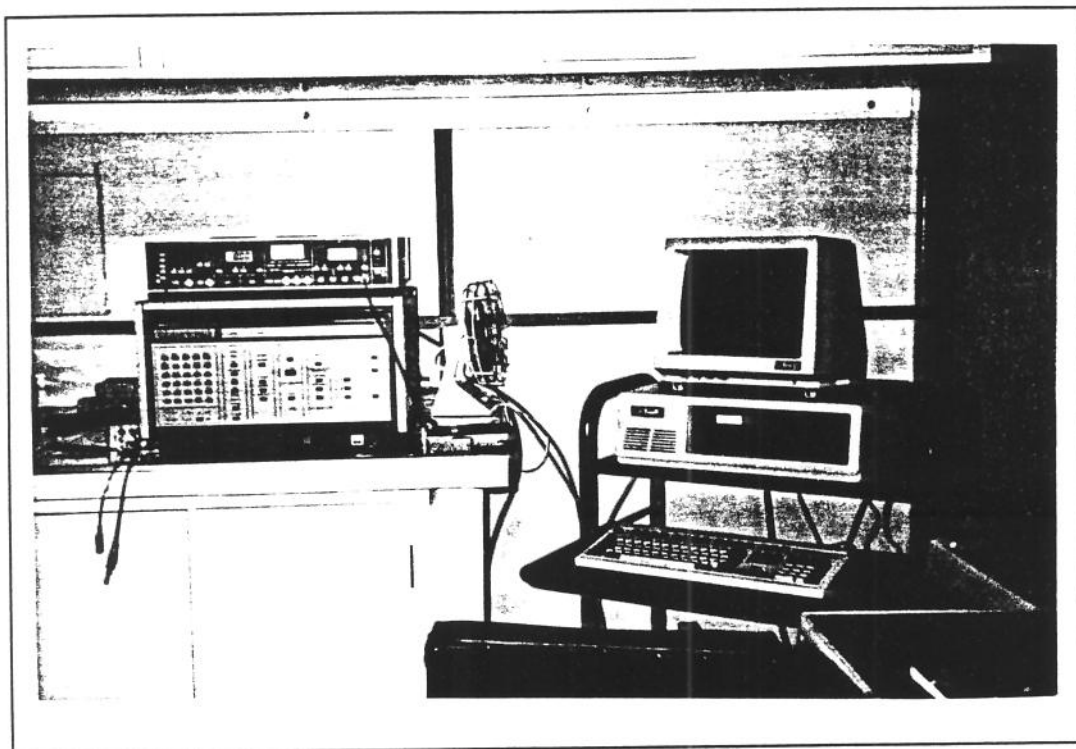


Figura 5.1 - Equipamento utilizado para medidas de Impedância.

Antes de serem feitas as medidas com as amostras, foram feitos estudos para determinar o melhor eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, se a área escolhida era suficiente e se as amostras de tinta produziam resultados reprodutíveis. As varreduras foram de 0.01 Hz até 100000 Hz, e as perturbações, com amplitude de 10 mV. Todas as medidas foram feitas com o contra eletrodo curto-circuitado com o referência.

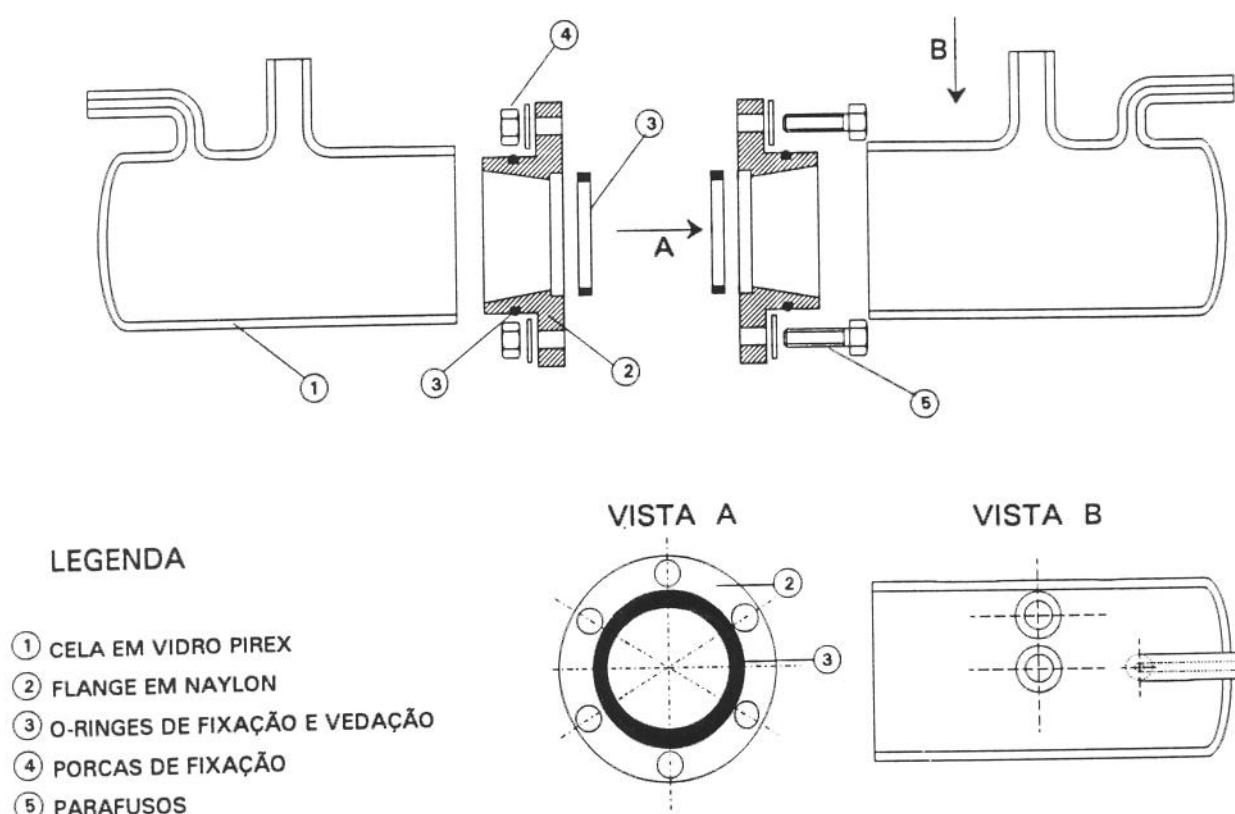


Figura 5.2 - Cela Eletroquímica

5.4.5 - Morfologia através de M.E.V.

A morfologia das amostras foram analisadas através de fotos tiradas num Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.), marca Cambridge, modelo Stereoscan S4-10. Foram tiradas fotos com dois aumentos, de 200X e 1000X, para cada ciclo de degradação totalizando 48 fotos. Para que fosse possível a visualização, sobre as amostras foi depositada uma fina camada de ouro.

5.4.6 - Espectros de Infravermelho I.R. e Reflectância

Foram feitos espectros de I.R para uma amostra sem envelhecimento e outra do ciclo 2, para constatar mudanças estruturais nos filmes. Esses espectros só foram obtidos para os sistemas 1, 2 e 4 pois a presença do Alumínio no sistema 3 não permitiu a homogeneização em pastilhas de KBr para as análises. Assim, para o sistema 3, foram feitos espectros de Reflectância nas amostras sem envelhecimento, do ciclo 2 e a última, do ciclo 5.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 - Análise visual após envelhecimento

Ao saírem da câmara climática, as amostras foram fotografadas para verificação de parâmetros, tais como mudança de cor, brilho, flexibilidade e fragilidade como mostram as figuras 6.1, 6.2, 6.3, e 6.4.

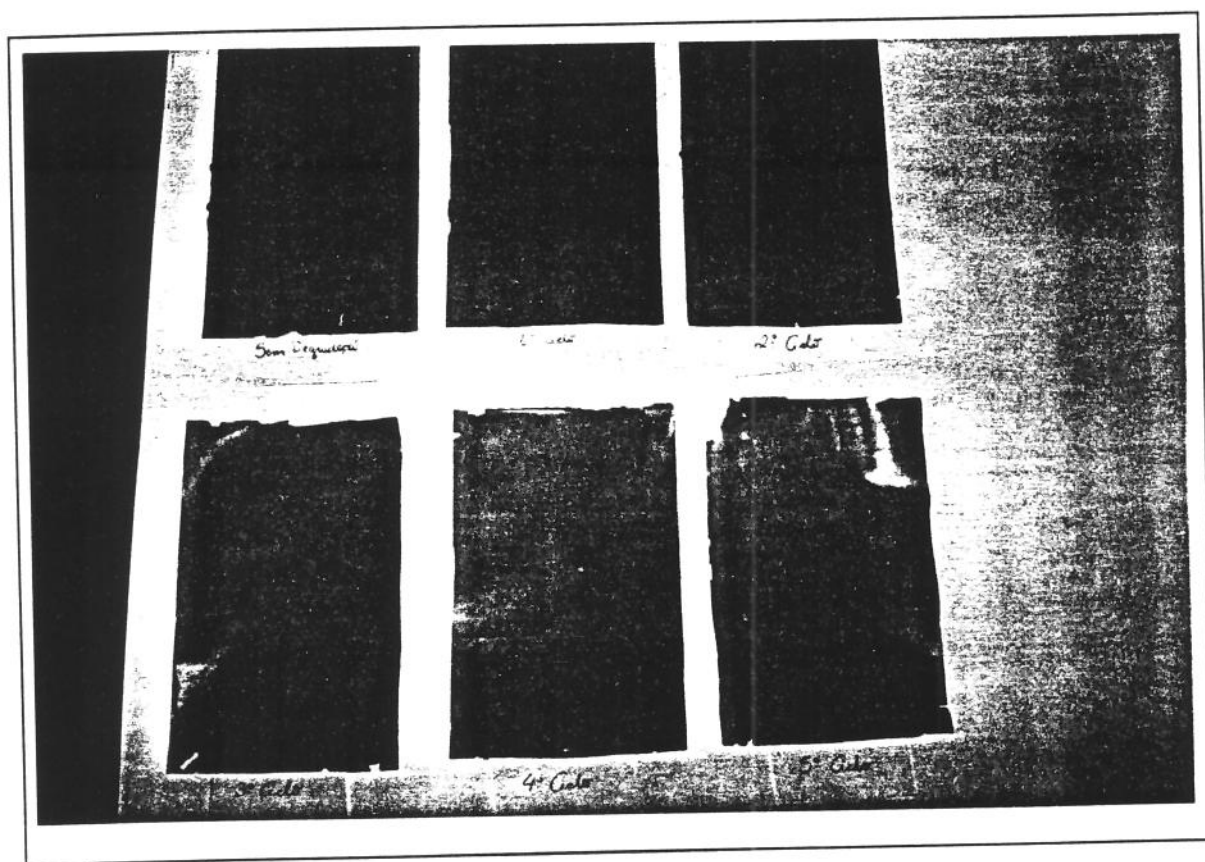


Figura 6.1 - Amostras do Sistema Epoxi/ PU nos 6 ciclos

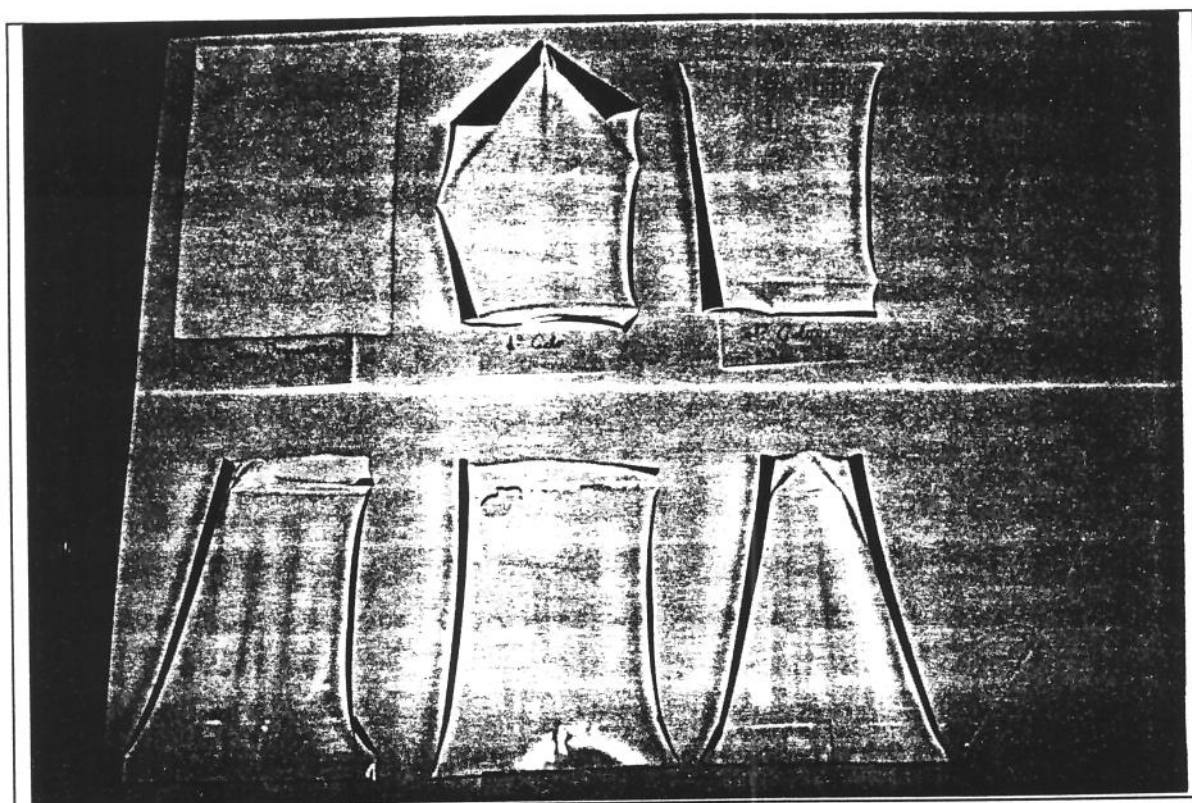


Figura 6.2 - Amostras do Sistema Acrílico/Água nos 6 ciclos

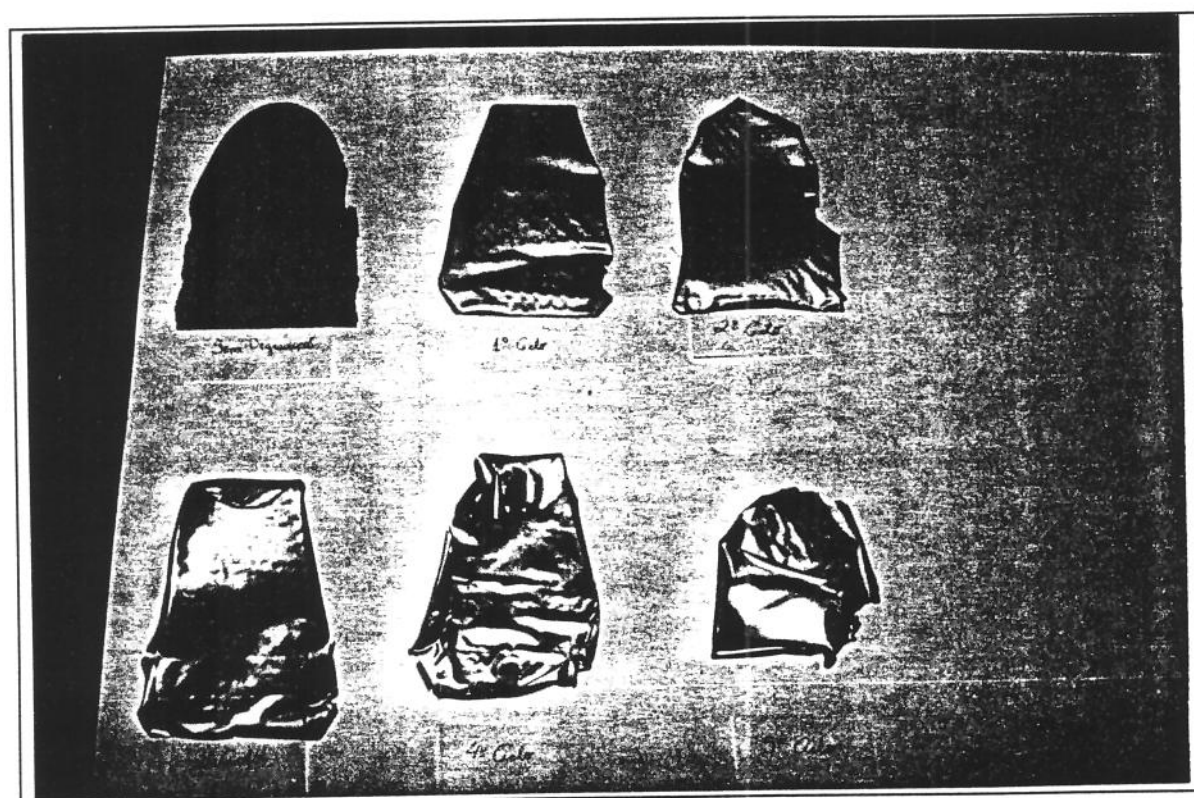


Figura 6.3 - Amostras do Sistema Epoxi/Alumínio nos 6 ciclos

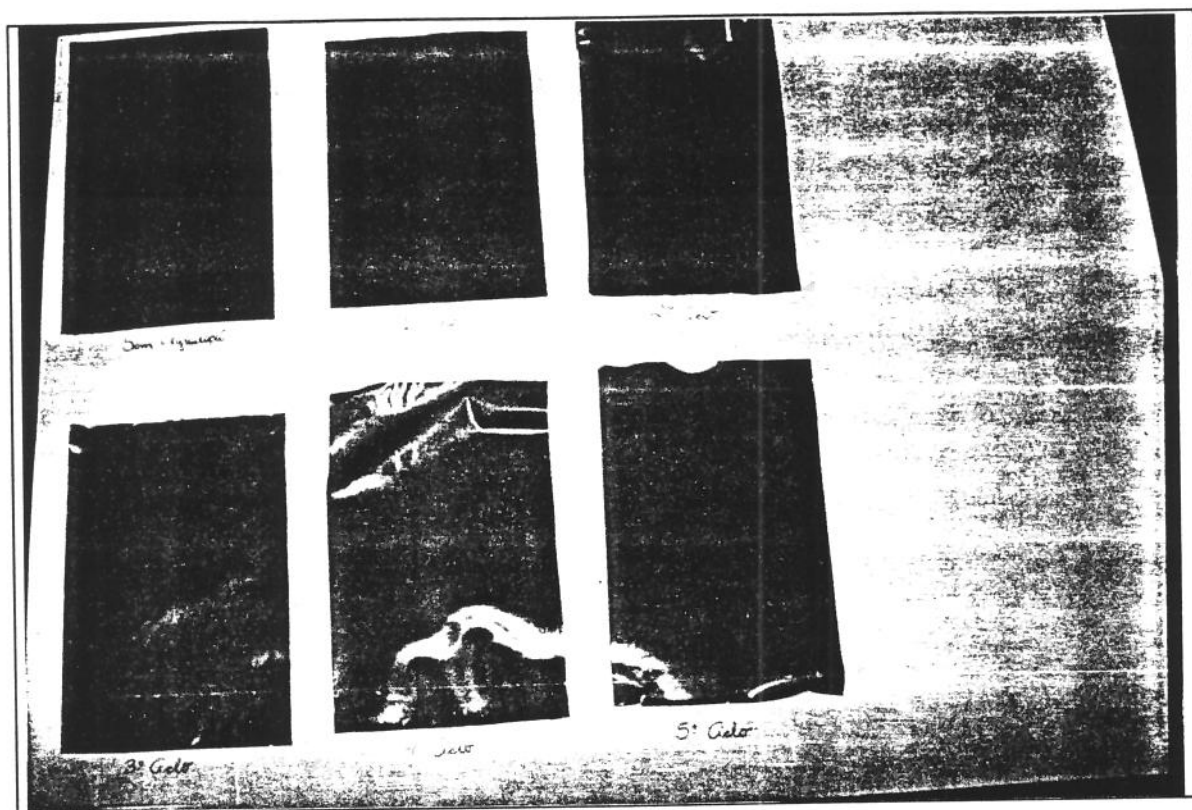


Figura 6.4 - Amostras do Sistema Alquídico nos 6 ciclos

Após a análise visual, foi constatado que as amostras não apresentaram mudança de cor. Todos os sistemas apresentaram aumento de fragilidade, sendo que o que apresentou maior aspecto frágil foi o sistema 3 (EPOXI / Al), a ponto de dificultar a manipulação das amostras. Os sistemas 2, 1 e 4 (ACRÍLICO/ÁGUA, EPOXI/PU e ALQUÍDICO) apresentaram uma perda de flexibilidade ao longo dos ciclos de envelhecimento, respectivamente nessa ordem decrescente.

6.2 - Medidas de espessura

O resultado das medidas de espessura serão apresentados na tabela 6.1. Era esperado que, em caso de degradação, houvesse perda de massa e conseqüentemente diminuição na espessura. Conforme apresentado na tabela, os sistemas não apresentaram uma mudança significativa em suas espessuras. Elas permaneceram praticamente constantes para cada sistema ao longo dos ensaios de envelhecimento e as médias, com os respectivos desvios são apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Média e Desvio Padrão

SISTEMA	ESPESSURA MÉDIA(mm)	DESVIO PADRÃO
EPÓXI/PU	0.41	± 0.02
ACRÍLICO/ÁGUA	0.18	± 0.02
EPÓXI / Al	0.13	± 0.01
ALQUÍDICO	0.19	± 0.02

6.3 - Medidas de Impedância

Foram plotados os gráficos de Nyquist e de Bode ($\text{LOG } Z \times \text{LOG } f$ e $\theta \times \text{LOG } f$) para todos os quatro sistemas , nos seis ciclos de degradação, totalizando 30 gráficos (ANEXO 1).

Para todos os sistemas era esperado, nos Diagramas de Nyquist, o aparecimento de um único arco referente ao filme. Entretanto, em todos os resultados foi verificado que ao invés de um arco , apareceram dois. Isso pode ser melhor visualizado nos gráficos de Bode, onde observamos duas capacitâncias a -90° e uma resistência em 0° . Um arco de raio bastante grande (praticamente uma reta inclinada) e um menor, à altas frequências. As curvas se assemelhavam muito àquelas obtidas em sistemas de metal recoberto com revestimento (onde temos a capacitância da dupla camada e a capacitância do revestimento) ou àquelas onde o revestimento já exhibe a resistência do filme mais a existência de processos difusivos (Impedância de Warburg). Como não estamos estudando metais revestidos, a primeira opção está descartada. As retas também não representam processos difusivos porque ele atinge altas frequências (entre 10 e 100 Hz) e a Impedância de Warburg só é visível em baixas frequências (na ordem de mHz). Além disso, se isso fosse comprovado, a resistência exibida como limite entre os arco teria que ser, necessariamente , a resistência do sistema polimérico o que não corresponderia uma resistência tão baixa (ordem de $10^4 \Omega$) para um sistema tão espesso e isolante. O arco maior era o esperado para impedância de tintas e, aparentemente, não havia explicação para esse segundo arco. Este arco é muito interessante pois ele parece oscilar em todos os sistemas, ora abrindo, ora fechando e sem que nenhuma sequência fosse detectada.

A primeira providência foi verificar se eram reprodutíveis e isso foi confirmado. As curvas aqui apresentadas são, com certeza , as curvas representativas de cada ciclo, para

cada sistema, pois são o resultado da sobreposição de curvas de amostras diferentes do mesmo ciclo. Além do mais, se houvesse instabilidade no sistema devido à evolução do potencial de repouso, isso produziria gráficos deformados à baixas frequências [CALLOW,1981], o que não foi verificado

Descartada a hipótese de erro experimental, foi verificada a segunda hipótese: esse arco poderia ser referente a uma dupla camada, não nos eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, mas uma dupla camada provinda de uma polarização na superfície do filme polimérico. Isso seria possível pois os filmes, expostos à luz ultra-violeta, poderiam apresentar mudanças estruturais devido a processos de cura não finalizados, ou com uma possível degradação, apresentar uma facilidade para momentos de polarização em sua superfície (quebra de cadeias produz radicais livres). Caso isso fosse verdadeiro, essa dupla camada deveria responder à uma interferência nos sistema: uma agitação na solução eletrolítica deveria fazer com que o arco se fechasse cada vez mais, pois a troca de carga na superfície polimérica seria favorecida. Essa hipótese também foi testada através de borbulhamento de uma gás inerte (nitrogênio) na cela eletrolítica. Foram obtidas três curvas de impedância: uma sem borbulhamento, uma com borbulhamento e, após um espaço de tempo de descanso (~ 40 min.), sem borbulhamento novamente. Se o arco representasse uma dupla camada, com o borbulhamento, ele deveria diminuir e, após estabelecido novo equilíbrio, retornar ao seu ponto inicial. Isso não foi verificado. Houve uma pequena variação com borbulhamento, mas que permaneceu após o restabelecimento do equilíbrio. Além do mais, a ordem de grandeza de capacitância de Dupla Camada é da ordem de 10^{-6} F [MURRAY, 1992] e a observada em todos os gráficos (ANEXOS 1 e 2) é da ordem de 10^{-9} F, que é coerente com a literatura para filmes poliméricos [BURSTEIN,1989] [MARGARIT,1987]. Isso nos leva a concluir que não se trata de uma dupla camada.

Uma provável explicação seria que, por se tratar de um sistema de filmes poliméricos (como se fosse um filme heterogêneo) , a técnica estaria diferenciando esse sistema em etapas, ou seja , vendo dois meios, com duas resistências R e duas capacitâncias C. Desse modo, o circuito apresentado para filmes livre, não estaria completo. O que , provavelmente melhor representaria os sistemas estudados seria o apresentado na figura 6.5, onde estas duas capacitâncias e as duas resistências estão associadas com a resistência do eletrólito R_{Ω} e a Impedância faradaica (entre os eletrodos de platina) Z_f .

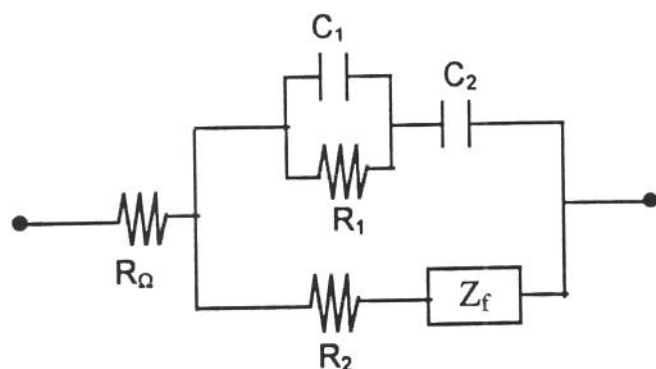


Figura 6.5 - Circuito Equivalente do Sistema de Filmes Livres

É importante ressaltar que, quando é dito que a técnica detecta duas resistências e duas capacitâncias, não quer dizer, de modo algum, que esses elementos correspondam aos filmes poliméricos (primer, acabamento, etc). A técnica reconhece dois meios distintos. O primeiro arco, o menor, é representado na figura 6.5 pelos elementos C_1 e R_1 e o segundo meio é representado pelos elementos C_2 e R_2 . Poderíamos supor que a impedância está detectando um meio mais "poroso" e um meio mais "compacto" (como uma barreira), respectivamente. O que vemos nos gráficos (ANEXO 1) é que estamos detectando, para a faixa de frequência de 10^{-2} Hz a 10^5 Hz, os elementos C_1 , R_1 e C_2 , com comportamento predominante das capacitâncias. Isso nos leva a concluir que os sistemas estão com suas funções de proteção ainda praticamente intactas. À medida que forem perdendo suas características capacitivas para essa mesma faixa de frequência, começaremos a detectar o elemento R_2 e $R_Ω$. Isso significaria que o filme tem comprometidas essas funções, chegando até a se comportar como uma membrana totalmente porosa, cuja função barreira já não existe mais. Nesse ponto, detectaríamos a impedância faradaica Z_f nos eletrodos.

As oscilações no comportamento do primeiro arco (C_1 e R_1) se devem, provavelmente à mudanças superficiais e talvez, também, à processo de cura dos polímeros. Apesar de existirem, os valores dos elementos são da mesma ordem de grandeza, e essa grandeza permanece praticamente constante ao longo do envelhecimento, conforme mostra a tabela 6.2. Essas mudanças podem ser o início de processo de fotodegradação, mas provavelmente nenhuma mudança estrutural ocorreu ainda. Podem ser encharcamentos entre as demãos, pequenas descamações nos polímeros (porções macroscópicas) ou outro fenômeno nessa ordem de sensibilidade. Os sistemas apresentaram um valor praticamente constante para C_1 e R_1 , sendo que os sistemas Acrílico/Água e Alquídico foram os mais estáveis.

Tabela 6.2 - Valores de capacitância resistência

SISTEMA	R ₁ (Ω)	C ₁ (F)
Epoxi / PU	10 ⁴	10 ⁻⁹
Acrílico/Água	10 ⁴	10 ⁻⁹
Epoxi / Al	10 ³	10 ⁻⁹
Alquídico	10 ⁴	10 ⁻⁹

Os valores de C₁ foram extraídos da expressão [FELIU, 1989]:

$$Z = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C}$$

Lembrando que Z corresponde, para capacitâncias, apenas à parte Imaginária e que essa expressão é válida para $\omega \rightarrow \infty$. Os valores de C₂ não foram possíveis de serem extraídos pois o arco não atinge, ainda, o seu ponto máximo para que tenhamos $\omega_{\text{máx}}$ desse elemento.

O sistema 3 merece uma atenção especial, pois se trata de um sistema mais complexo. Este sistema é formado por uma resina epoxi com pigmentos metálicos de Al. O modelo apresentado na figura 6.5 pode ser também usado pois também detectamos dois arcos, mesmo sendo um sistema formado por um único filme. Provavelmente, o meio "poroso" é devido ao fato de que o Alumínio, ao se oxidar, deixa vãos no filme (ver valor de R₁ na tabela 6.2) ao mesmo tempo que, ao formar produtos de corrosão (óxidos e hidróxidos) preenche esses vãos provocando até um aumento na sua função barreira. Esta hipótese, apesar de difícil de se comprovar, parece estar de acordo com o Diagrama de Nyquist para esse sistema (ANEXO 1), onde vemos que a curva se aproxima cada vez mais do eixo Imaginário.

A última amostra desse sistema (ciclo 5) não pode ser considerada representativa pois, como já foi dito anteriormente, a manipulação das mesmas para o último ciclo desse sistema foi bastante difícil devido à sua fragilidade. Só foi possível fazer uma única medida em uma única amostra (as duplicatas encolheram , não restando área suficiente para se fazer as medidas), e mesmo esta amostra deu mostras de haver trincado ao ser posta na cela eletroquímica. Os gráficos de Impedância, principalmente os de Bode, confirmam que foi detectado a resistência do eletrólito sem haver mudanças nas propriedades capacitivas do sistema.

Existe ainda a possibilidade de que o sistema, por apresentar uma impedância total muito alta, faça com que a corrente de medida (nas frequências mais altas) circule através de uma capacitância interna (que ofereceria uma impedância menor) do próprio equipamento ao invés de atravessar a cela eletroquímica e essa capacitância seria o arco menor que aparece em todos os gráficos. Seria equivalente a curto circuitar a saída externa. À medida que o sistema apresentasse uma impedância menor, a corrente circularia através da cela e quando o filme permitisse que a cela oferecesse uma impedância menor que a capacitância interna, este arco desapareceria. Não foi possível verificar esta hipótese por tempo e equipamentos insuficientes.

6.4 - Espectros de Infra Vermelho e de Reflectância.

Os espectros de Infravermelho, feitos para os sistemas poliméricos, mostraram que não houve nenhuma alteração nas bandas característicos de cada sistema. Isso pode ser verificado por não ter sido observado nenhum alargamento, nem formação nem suprimento de bandas ao longo dos ciclos de envelhecimento. Isso está de acordo com os resultados obtidos pois os gráficos de Impedância, no que diz respeito à capacitância do revestimento, também mostram que não houveram mudanças.

Os espectros de Reflectância, para o Sistema Epoxi / Al parecem confirmar a hipótese feita baseado nos gráfico de Impedância. Verifica-se a oxidação da resina pelo alargamento da banda na faixa de 1100 cm^{-1} e também um aumento de Hidroxilas a 3000 cm^{-1} . Não é possível garantir que esse aumento é devido a Hidróxidos de Alumínio, mas a hipótese não está descartada. O último espectro foi prejudicado pela "descamação" do Alumínio que ao se destacarem do filme, fato verificado pelas microfotografias, provoca um espalhamento da luz incidente prejudicando o espectro, principalmente nas bandas abaixo de 1500 cm^{-1} .

6.5 - Visualização da Morfologia através de M.E.V.

As fotos dos sistema 1, 2 e 4 , figuras 6.6-6.9 e 6.12-6.13, mostram que não houveram mudanças significativas na superfície dos revestimentos o que está de acordo com os gráficos obtidos e com os espectros de IR (infra-vermelho). As fotos para o sistema 3 (Epoxi/ Al.) confirmam as hipóteses sugeridas pelos gráficos de Impedância e os espectros de Reflectância, pois pode-se verificar nas figuras 6.10 e 6.11, o aparecimento de poros no revestimento.

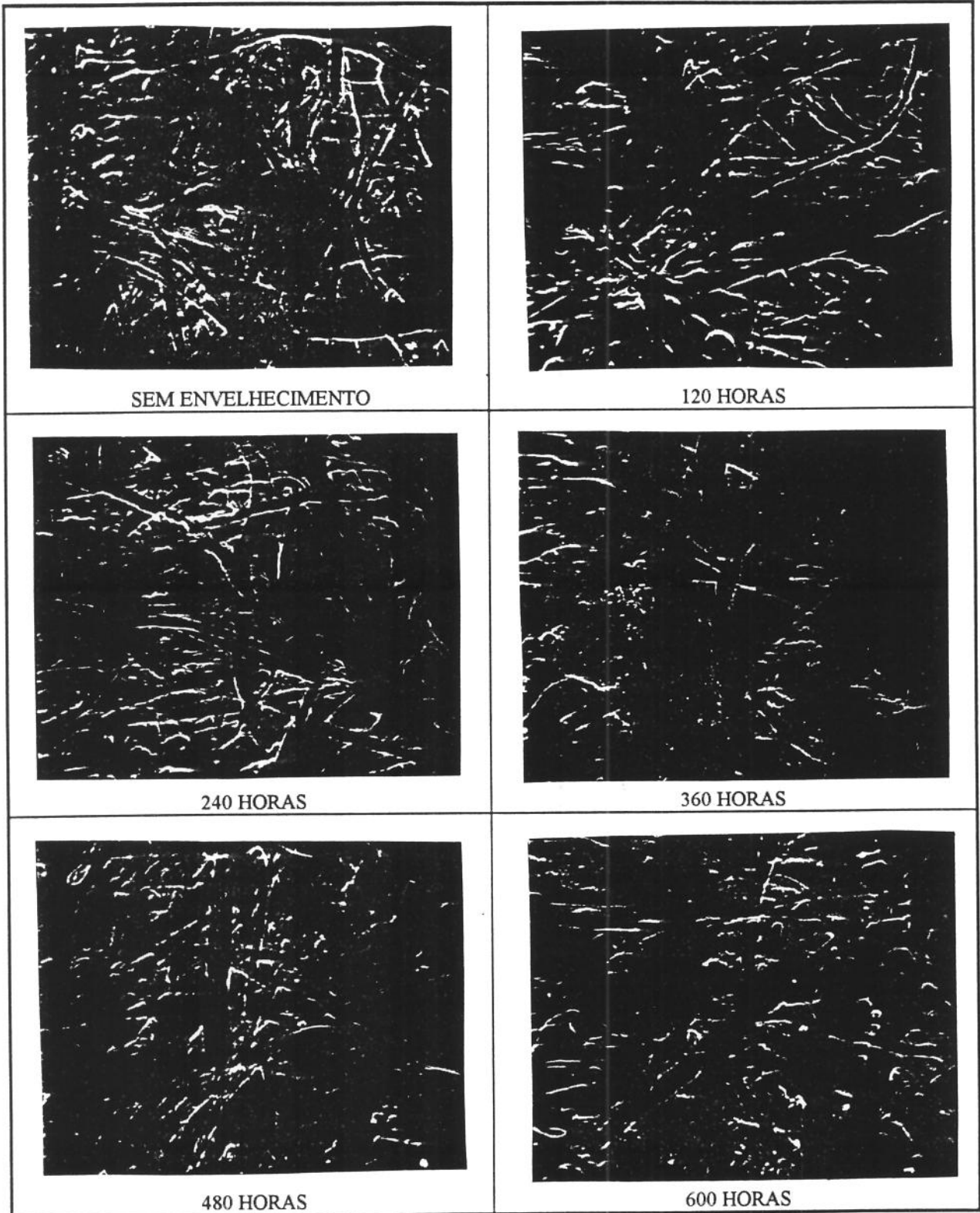


Figura 6.6 - SISTEMA 1- EPOXI / POLIURETANA (200 X)

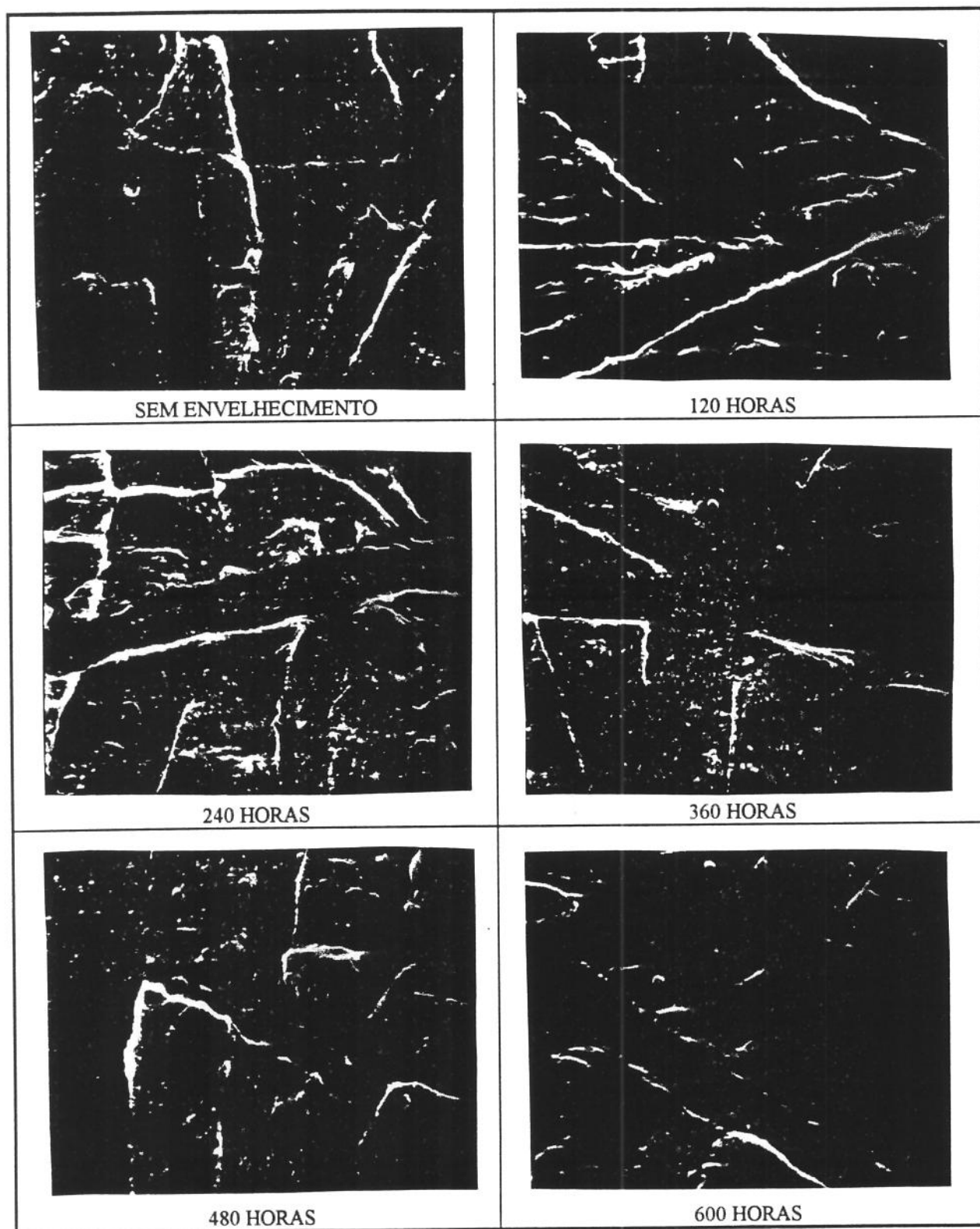


Figura 6.7 - SISTEMA 1- EPOXI / POLIURETANA (1000 X)

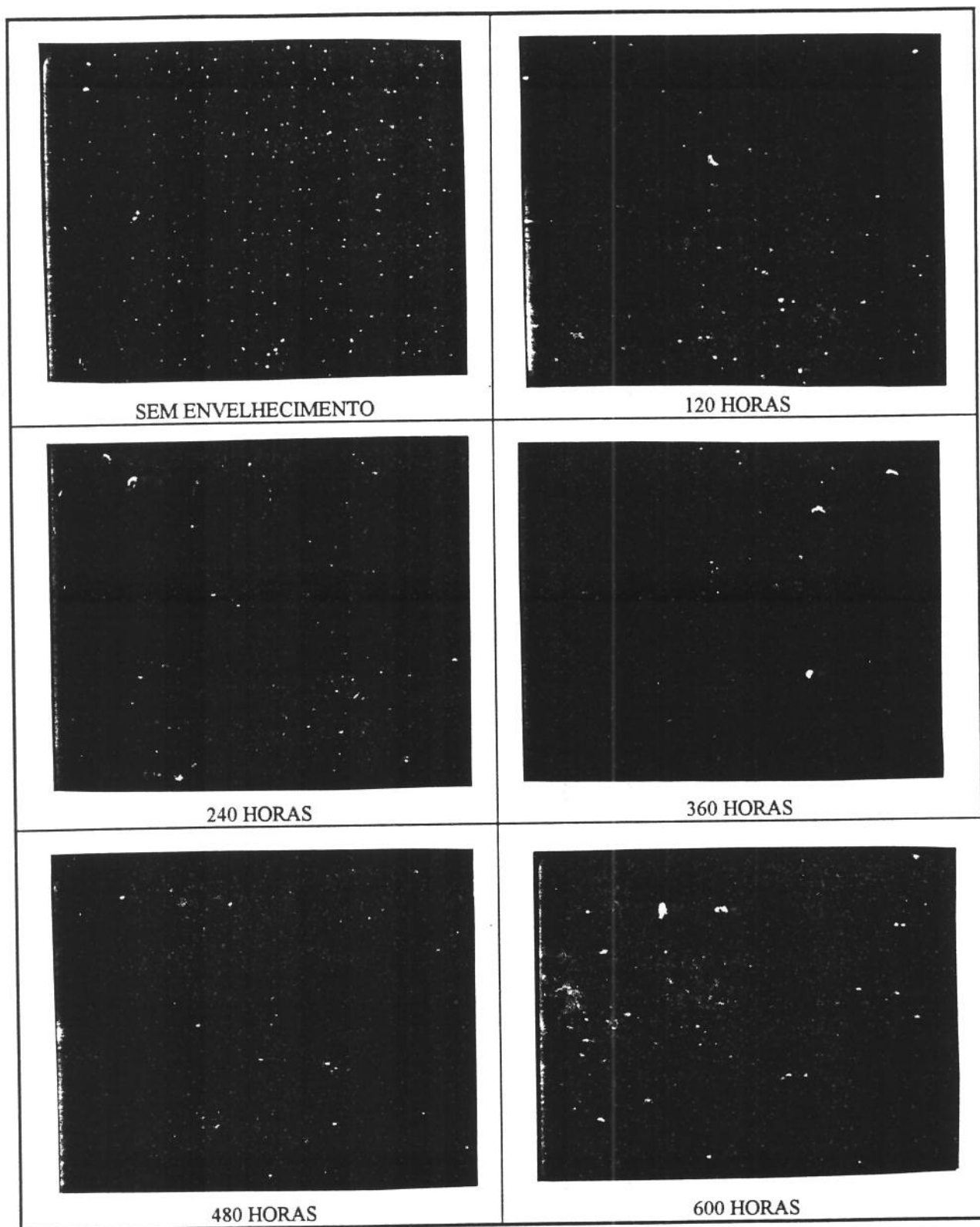


Figura 6.8 - SISTEMA 2 - ACRÍLICO / ÁGUA (200 X)

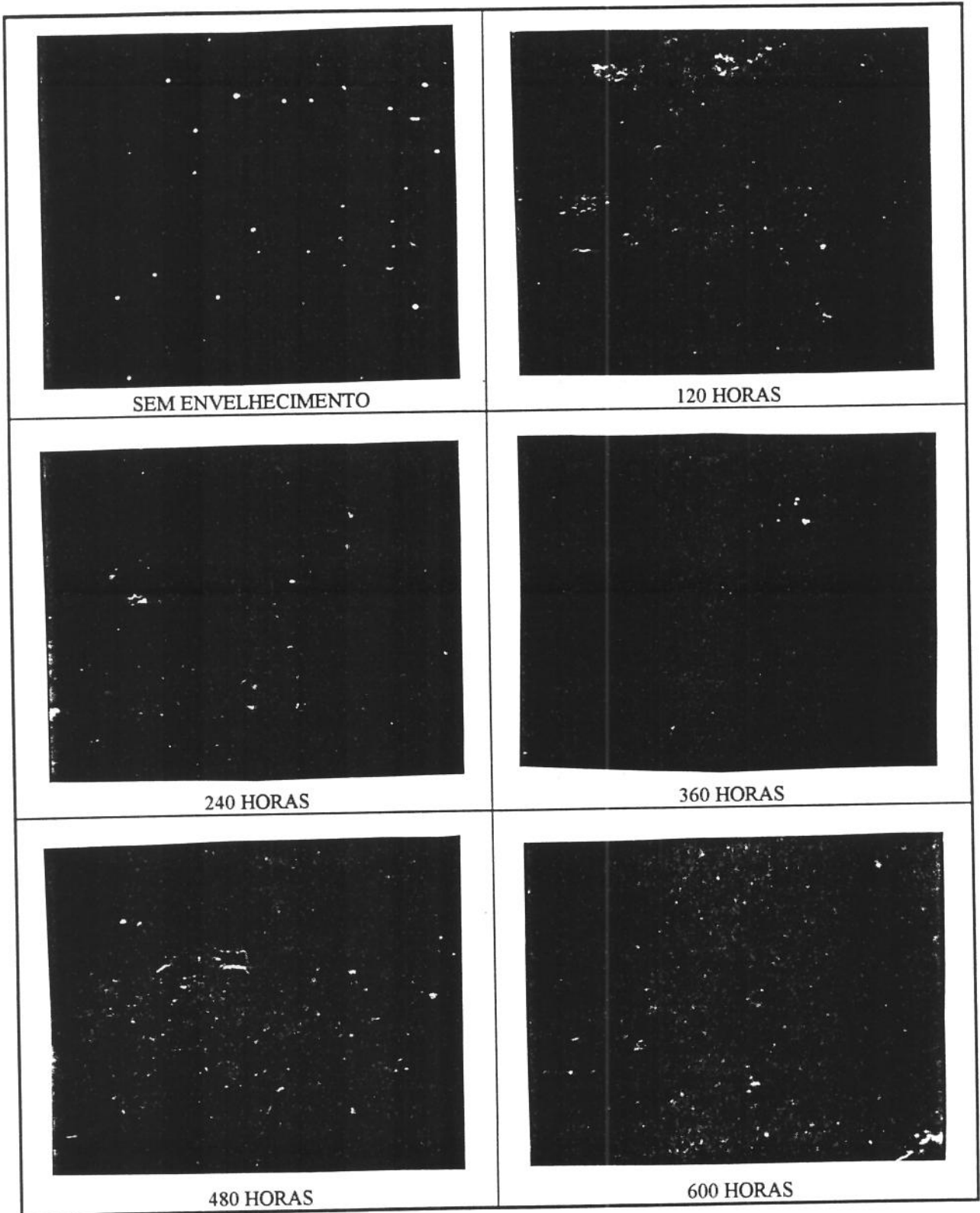


Figura 6.9 - SISTEMA 2 - ACRÍLICO / ÁGUA (1000 X)

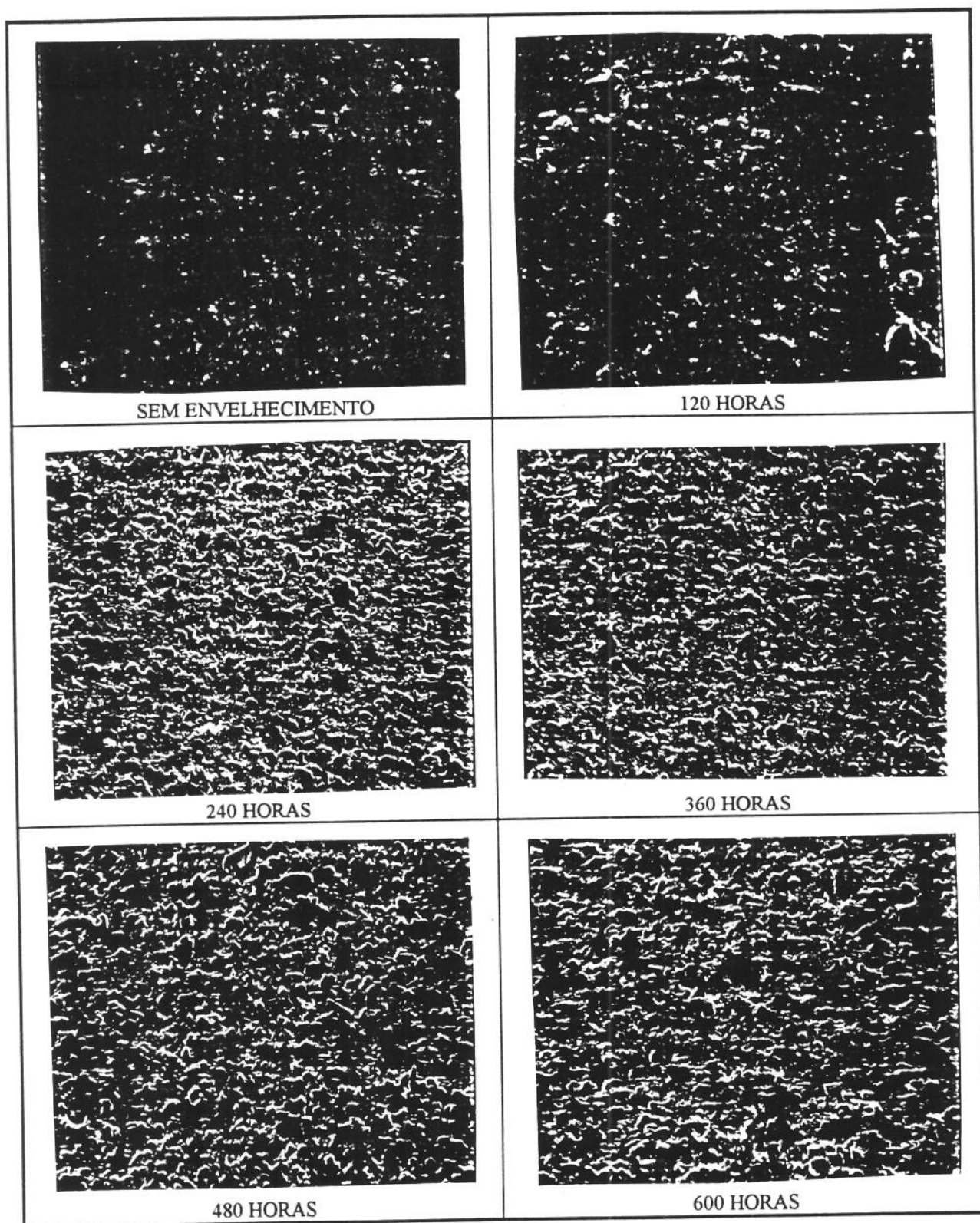


Figura 6.10 - SISTEMA 3 - EPOXI / ALUMÍNIO (200 X)

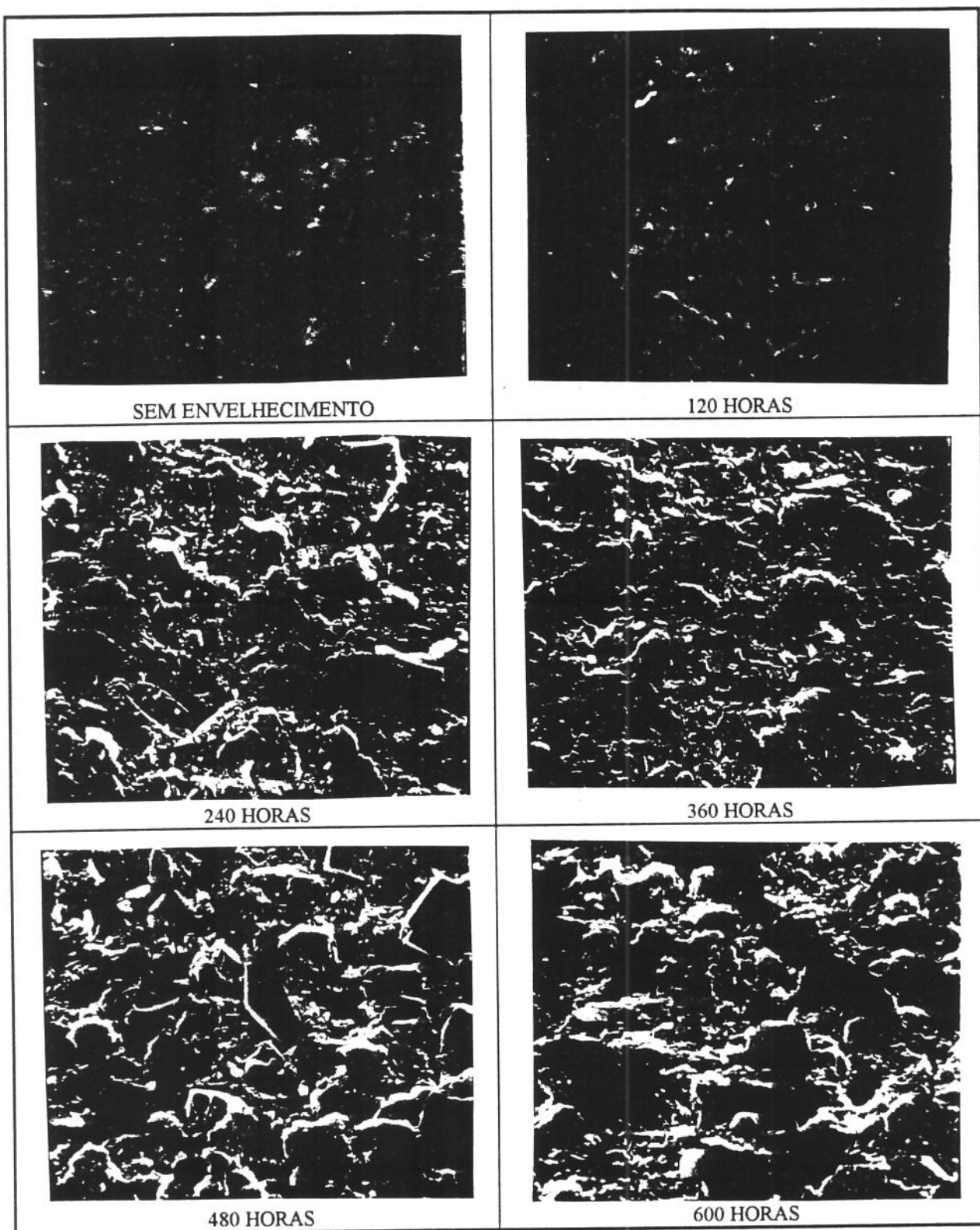


Figura 6.11 - SISTEMA 3 - EPOXI / ALUMÍNIO (1000 X)

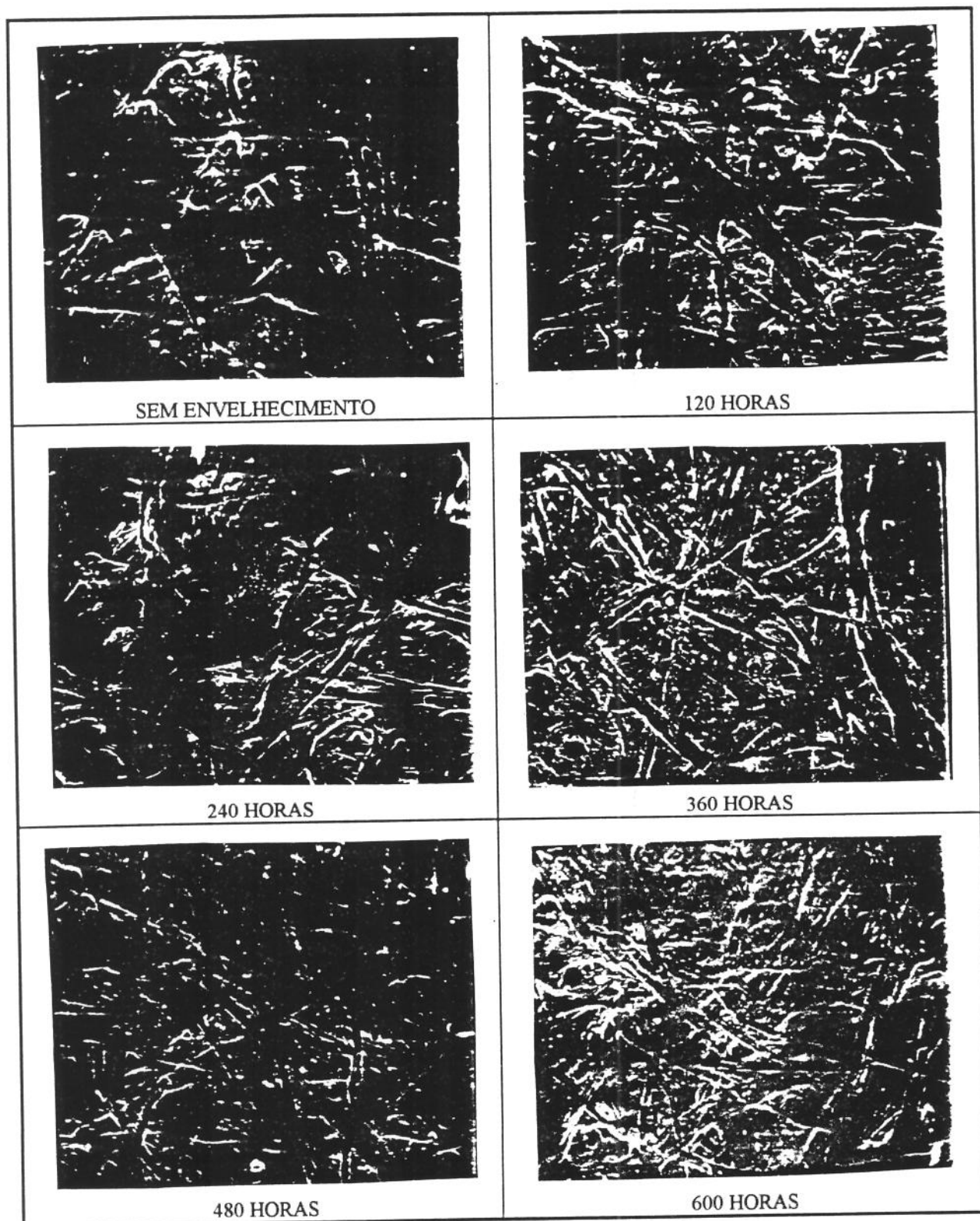


Figura 6.12 - SISTEMA 4 - ALQUÍDICO (200 X)

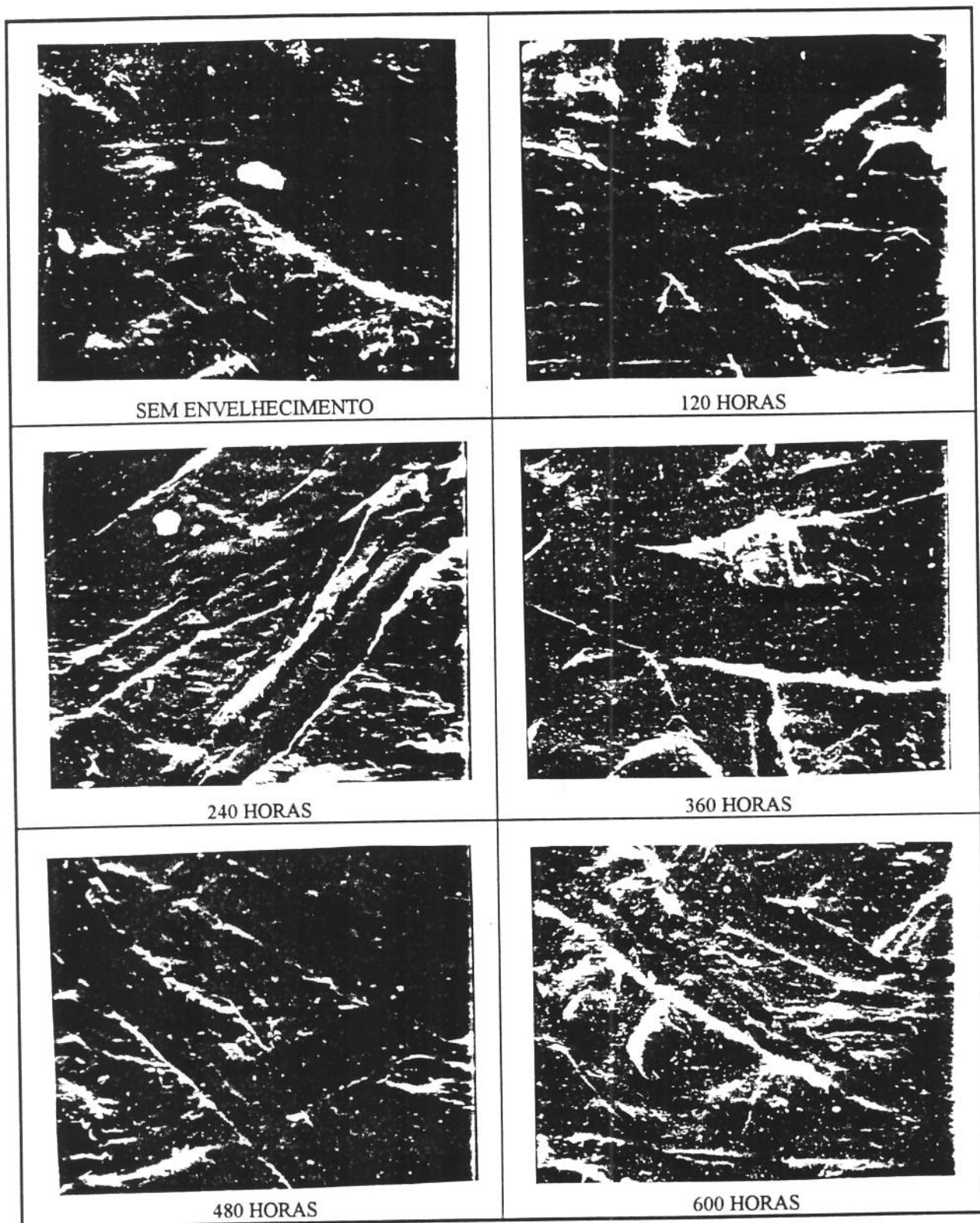


Figura 6.13 - SISTEMA 4 - ALQUÍDICO (1000 X)

Bibliografia do cap. 6

[CALLOW,1981] " Electrochemical Impedance on Coated Metal Electrodes - Part 1: Polarization Effects " Callow, L.M.; Scantlebury, J.D. - JOCCA, vol 64, pp.83 -86, 1981 em [MARGARIT,1987].

[MURRAY,1992] " Testing Organica Architectural Coatings in ASTM Synthetic Seawater Immersion Conditions Using EIS " Murray, J.N.; Hack, H.P. - Corrosion, vol.48, nº 8, August, 1992.

[BURSTEIN,1989] " The Resistance of Paint and Varnish Films as Measured by D.C and A.C. Techniques " Burstein, G.T. e Al. - J. Oil Colour Chem. Assoc. (JOCCA), Middlesex, 72 (10), pp. 407- 412, Oct. 1989.

[MARGARIT,1987] "Aplicação da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudo de Tintas sob a forma de Filmes Livres e Aplicadas sobre Aço Carbono" , Isabel C. P.- Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro em 1987.

[FELIU,1989] "The Charge Transfer Reaction in Nyquist Diagrams of Painted Steel" Feliu, S.; Galván, J.C.; Morcillo, M. - Corrosion Science, 1989.

CAPÍTULO 7

Conclusões

7.1 - Conclusões

- O aprendizado da Técnica foi alcançado com sucesso. Foram feitas medidas de Impedância com razoável precisão e reprodutibilidade.

- A técnica foi aplicada a revestimentos orgânicos e, através dela, obtivemos informações sobre sua performance ao longo das 600 horas de envelhecimento acelerado.

- Sobre os revestimentos podemos concluir que os mesmos se mostraram praticamente intactos após o envelhecimento. Se, por ventura, ao completarmos o estudo sobre aço galvanizado houver indícios de corrosão, provavelmente esse fato se deve a fenômenos de interface revestimento substrato, pois no que diz respeito ao comportamento dos revestimentos, estes apresentaram uma boa performance.

- Não foi possível estipular o tempo de durabilidade dos revestimentos, pois as 600 horas de ensaio não foram suficientes para que se verificasse alguma mudança significativa.

7.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudar os fenômenos entre os filmes do sistema polimérico (porosidade, superfície e aderência entre eles).

- Verificar o tempo crítico de resistência dos sistemas, já que o tempo estudado não foi suficiente.

- Fazer um estudo paralelo dos mesmos filmes com exposição atmosférica natural, para verificar se há possibilidade de diminuição do tempo de ensaio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. [AGNELLI,1990] " Degradação e Estabilização de Polímeros" Agnelli, J.A.M., Apostila para curso editada pela UFSCar, 1990.
2. [ARMSTRONG,1992] " Impedance Studies into the Corrosion Protective Performance of a Commercial Epoxy Acrylic Coating formed upon Tin Plated Steel " Armstrong, R.D.; Wright, J.D. - Journal of Applied Electrochemistry , 22 , pp. 795- 800, 1992.
3. [BARD,1980] "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications " Bard A.J.; Faulkner, L.R. - John Wiley & Sons, Inc.,1980.
4. [BLASS,1988] "Processamento de polímeros" Blass, A., Editora da UFSC, 2ª edição, Florianópolis, 1988.
5. [BURSTEIN,1989] " The Resistance of Paint and Varnish Films as Measured by D.C and A.C. Techniques " Burstein, G.T. e Al. - J. Oil Colour Chem. Assoc. (JOCCA), Middlesex, 72 (10), pp. 407- 412, Oct. 1989.
6. [CALLOW,1981] " Electrochemical Impedance on Coated Metal Electrodes - Part 1: Polarization Effects " Callow, L.M.; Scantlebury, J.D. - JOCCA, vol 64, pp.83 -86, 1981 em [MARGARIT,1987].
7. [DAVIS,1983] "Weathering of polymers" Davis, A. e Sims, D.,Applied Science Publishers LTD.,1983.
8. [ELPELBOIN,1970] "Étude et Realisation d'un Potentiostat Destiné aux Mesures d'Impedance Electrochimique entre 10^5 Hz et 50 kHz " Elboin, I.; Gabrielle, C. e Lestrade, J.C., Rev. Gén. d'Elec. vol. 79(8), pp.669, 1970 em [MARGARIT,1987].
9. [FAZANO]"Tintas - Métodos de Controle de Pintura e Superfícies" Fazano, Carlos A.T.V. - Ed. Hemus, 2ª Edição,
10. [FELIU,1988] "Correlação entre as Técnicas de Resistência de Polarização linear e Impedância Aplicadas ao Estudo do Aço Galvanizado Pintado" Corrosão e Proteção de Materiais vol. 7 nº 5, pp 209-215, 1988.

12. [FELIU,1989] "The Charge Transfer Reaction in Nyquist Diagrams of Painted Steel" Feliu, S.; Galván, J.C.; Morcillo, M. - Corrosion Science, 1989.
13. [GENTIL,1982] "Corrosão" Gentil, V., Editora Guanabara,1982.
14. [GREATHOUSE,1954] "Deterioration of Materials" Greathouse, G.A. e Wessel, C.J., Reinhold Pub. Corp. , New York.,1954 em [Davis,1983].
15. [HAYNES,1952] ASTM Special Technical Publication, nº 133. Haynes, B.C.,1952 em [DAVIS,1983].
16. [HENDERSON,1970] "Daylight and its Spectrum" Henderson, S.T. - Adam Hilge Ltda, London, 1970 em [DAVIS,1983].
17. [HIRAYAMA,1991] "Electrochemical Impedance for Degraded Coated Steel Having Pores" Hirayama, R.; Haruyama, S. - Corrosion, vol. 47, nº 12, pp. 952-958.
18. [JUNGES,1990] "Using Electrochemical Impedance Spectroscopy to study Lacquered Tin Plate" Junges, P.; Bitten, L.; Guyron, M.L. - 2nd North American Tin Plate Conference, Illinois, U.S.A., 1990.
19. [KENDIG,1983] "Determination of the Long Term Corrosion Behavior of Coated Steel with A.C. Impedance Measurements" Kendig, M.; Mansfeld, F.; Tsai, S. - Corrosion Science, vol. 23, nº 4 , pp. 317-329, 1983.
20. [KENDIG,1990] "Basics Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals " Kendig, M.; Scully J. - Corrosion, vol. 26, nº 1, pp. 22-29, January, 1990.
21. [MANSFELD,1991] "Determination of Coating Deterioration with EIS " Mansfeld, F.; Tsai, C.H. - Corrosion, vol 47, nº 12, pp. 958-963, 1991.
22. [MARGARIT,1987] "Aplicação da Técnica de Impedância Eletroquímica no Estudo de Tintas sob a Forma de Filmes Livres e Aplicadas sobre Aço Carbono" Margarit, I.C.P. - Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro em 1987.
23. [MATTOS,1982] "Caracterização dos Processos de Eletrodo com auxílio da Técnica de Impedância Eletroquímica" Mattos, Oscar R.- Conferência Plenária, 9^o Seminário Nacional de Corrosão (SENACOR), Anais, pp. 01-21,1982.

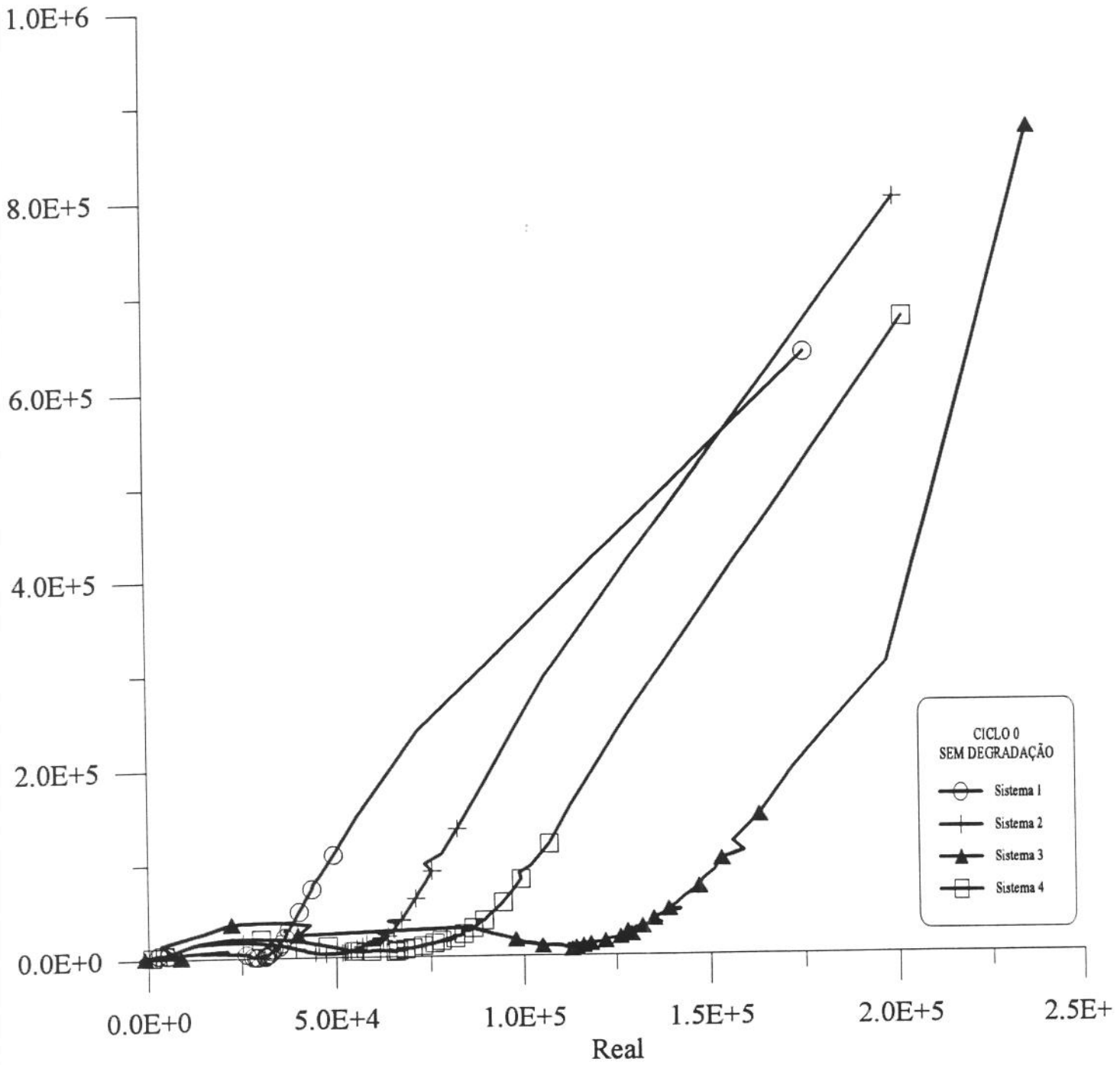
24. [MATTOS,1994] Mattos, Oscar R. - Anotações de Ciclo de palestras sobre Imepedância Eletroquímica promovido pelo IPT-SP, de 20/06/1994 a 01/07/1994.
25. [MUNGER,1984] "Corrosion Prevention by Protective Coating" Munger, C.G., National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1984
26. [MURRAY,1992] "Testing Organic Architectural Coating in ASTM Synthetic Seawater Immersion Conditions Using EIS " Murray, J.N.; Hack H.P. - Corrosion Vol. 48, nº 8 , pp. 671-685, 1992.
27. [NUNES,1990] "Pintura Industrial na proteção anticorrosiva" Nunes, Laerce P.; Lobo, Alfredo C. - Livros Técnicos e Científicos Ed., Petrobrás, 1990.
28. [PIENS,1981] "Electrochemical Methods to Determine the Corrosion Rate of Coated Metals" Piens, M.; Hubrecht, J. e Vereecken, J. - 8th International Congr. Met. Corrosion, pp. 1021-1025, 1981.
29. [SCHNABEL,1981] "Polymer Degradation - Principles and Pratical Applications " Schnabel, W., MacMillan Publishing Co., Inc., New York, 1981.
30. [SCHWEITZER,1989] "Corrosion and Corrosion Protection Handbook - Second Edition, Revised and Expanded" Schweitzer, P.A. - Marcel Dekker Inc., New York, 1989.
31. [SEYMOUR,1990] "Handbook of Organic Coatings - A comprehensive guide for Coating Industry " Seymour, R.B. e Mark, H.F., Essevier Science Publishing Co.,1990.
32. [SLUYTERS-REHBACK,1969] "On the Impedance of Galvanic Cells XXVIII. The Frequency Dependence of the Eletrode Addimittance for Systems with first order Homogeneous Chemical Reaction and Reaction occouring Simultaneously" Sluyters-Rehback, M.; Sluyters. J.H. - Jornal of Electroanal. Chem. , 23, pp457-474, 1969.
33. [SUMARÉ] Documento Técnico de Circulação Interna - Sumaré Tintas.
34. [VILCHE,1992] Vilche, Jorge R.- Anotações do curso de Impedância realizado na UFSCar em Março de 1992.

35. [VITRUVIUS,1914] "The Ten Books of Architecture" Vitruvius, M., Harvard University Press, Cambridge, MA, 1914 em [SEYMOUR,1990].
36. [WALTER,1981] "Application of Impedance Measurements to Study Performance of Painted Metals in Aggressive Solutions" Walter, G.W. - J. Electroanal. Chem., 118, pp 259-273, 1981.
37. [WALTER,1991] "The Application of Impedance Spectroscopy to study the uptake of Sodium Chloride Solution in painted Metals" Walter, G.W. - Corrosion Science vol. 32, nº 10, pp. 1041-1058, 1991.
38. [WARBURG,1899] Warburg, E. - Ann. Physik, 67, 493, 1899 em [YEAGER,1972].
39. [WIART, 1990] "Elementary Steps of Electrodeposition Analysed by mean of Impedance Spectroscopy" Wiart, R. - Electrochimica Acta, vol. 35 , nº 10, pp1587-1593, 1990.
40. [YEAGER,1972] "Techniques of Electrochemistry" Yeager, E. e Salkind, A.J., Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., 1972.

ANEXO 1

GRÁFICOS DE NYQUIST E DE BODE

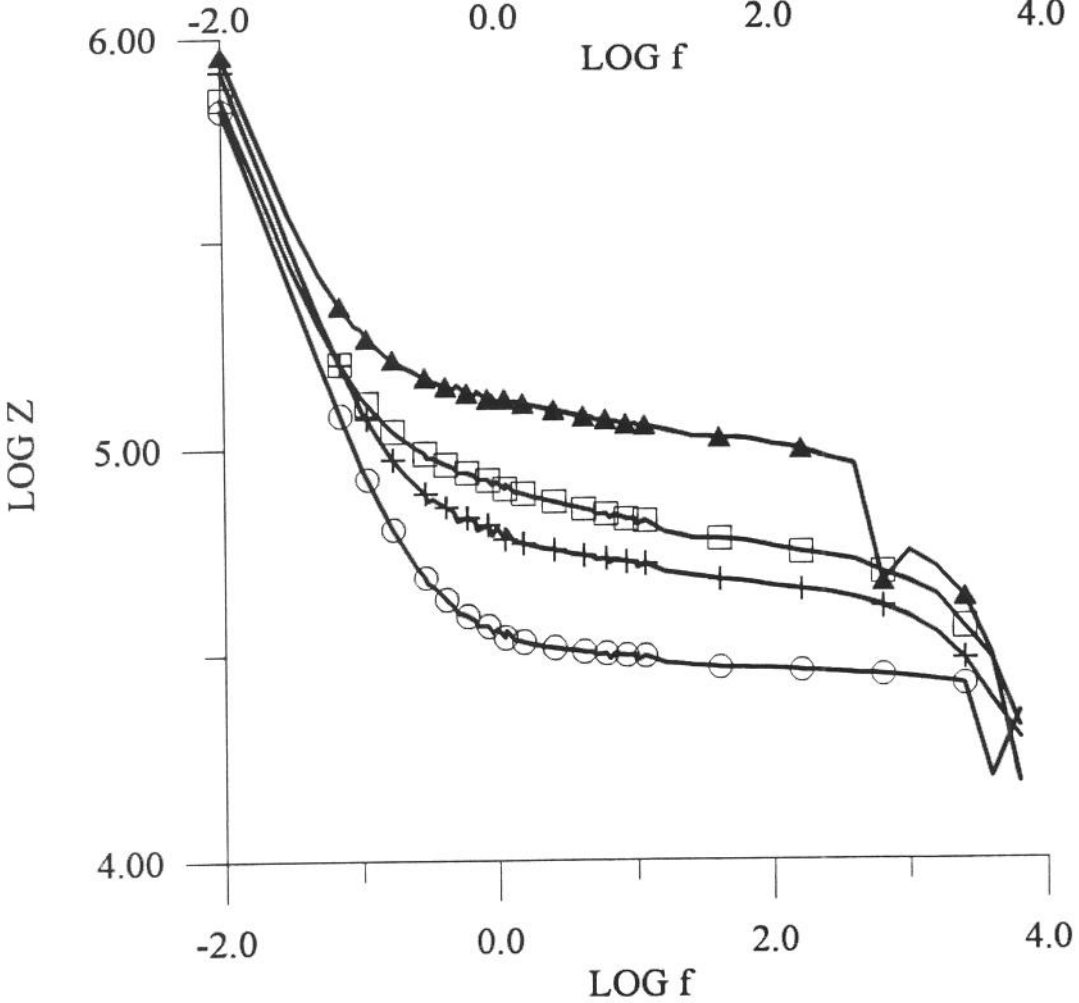
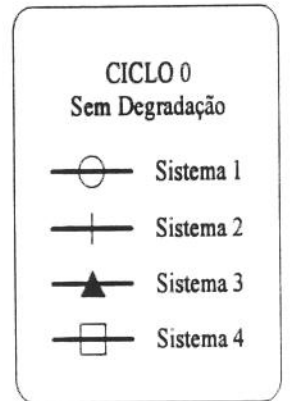
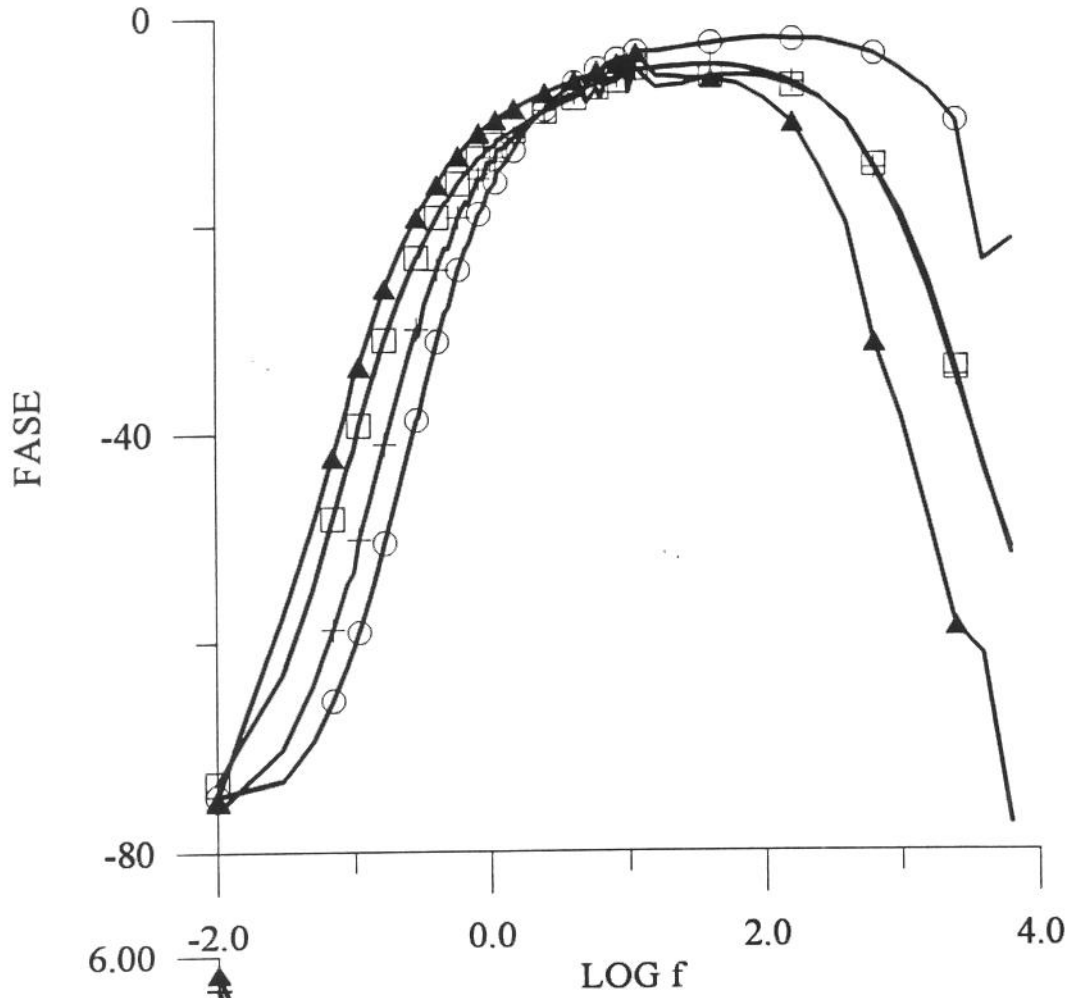
NYQUIST CICLO 0



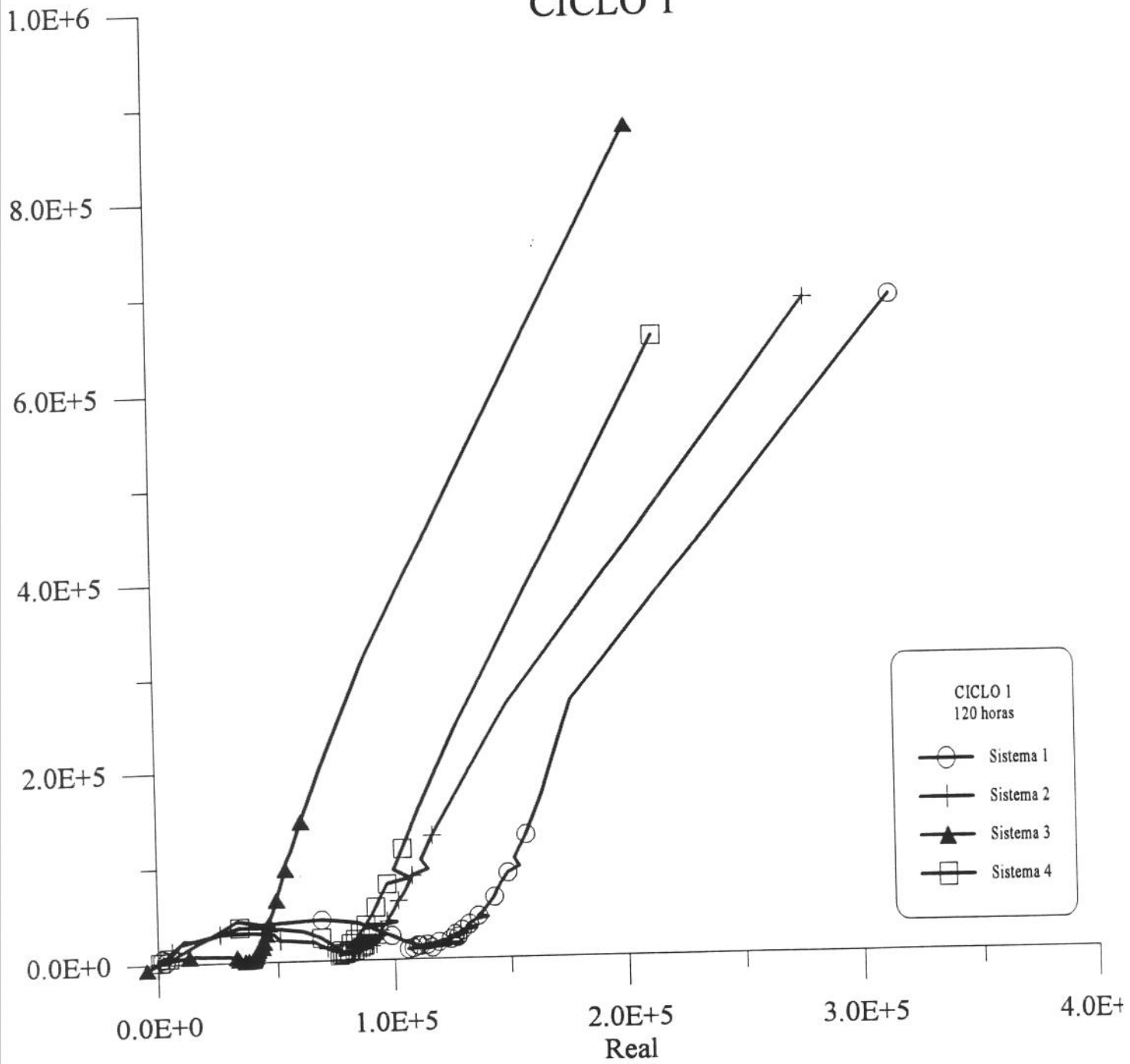
CICLO 0
SEM DEGRADAÇÃO

- Sistema 1
- + Sistema 2
- ▲ Sistema 3
- Sistema 4

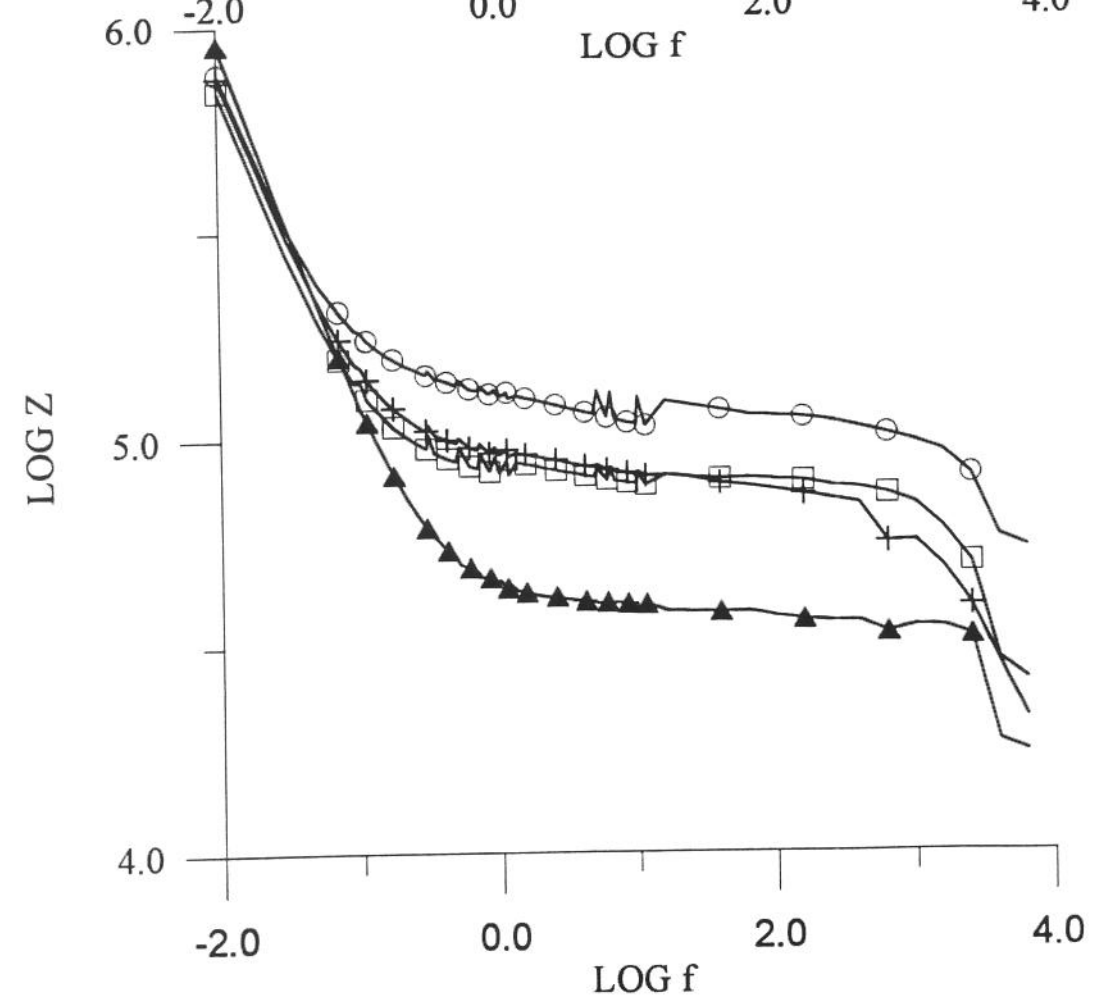
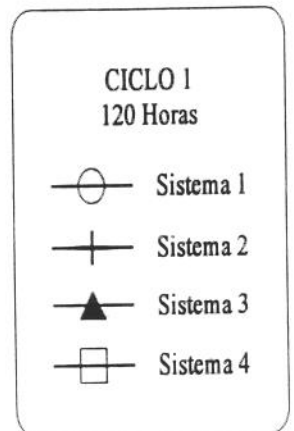
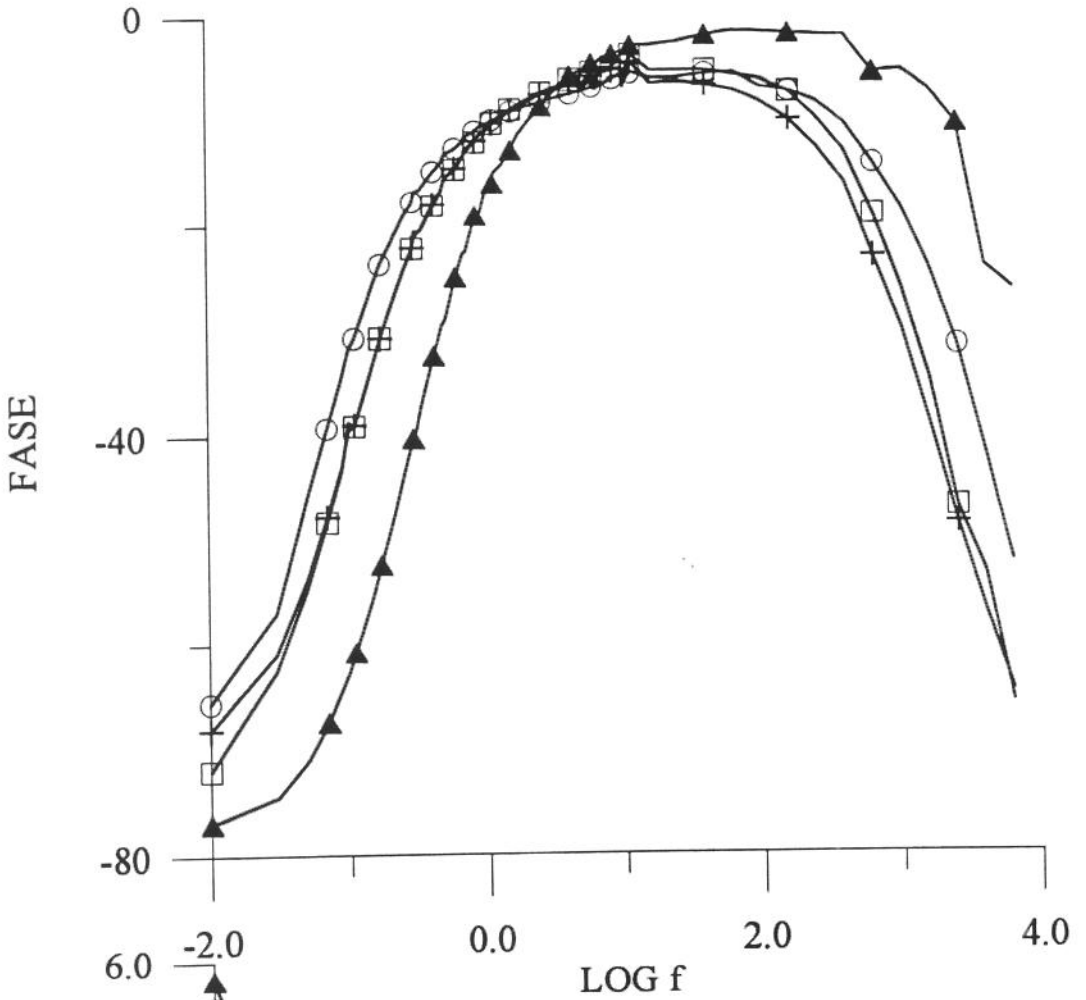
BODE CICLO 0



NYQUIST CICLO 1

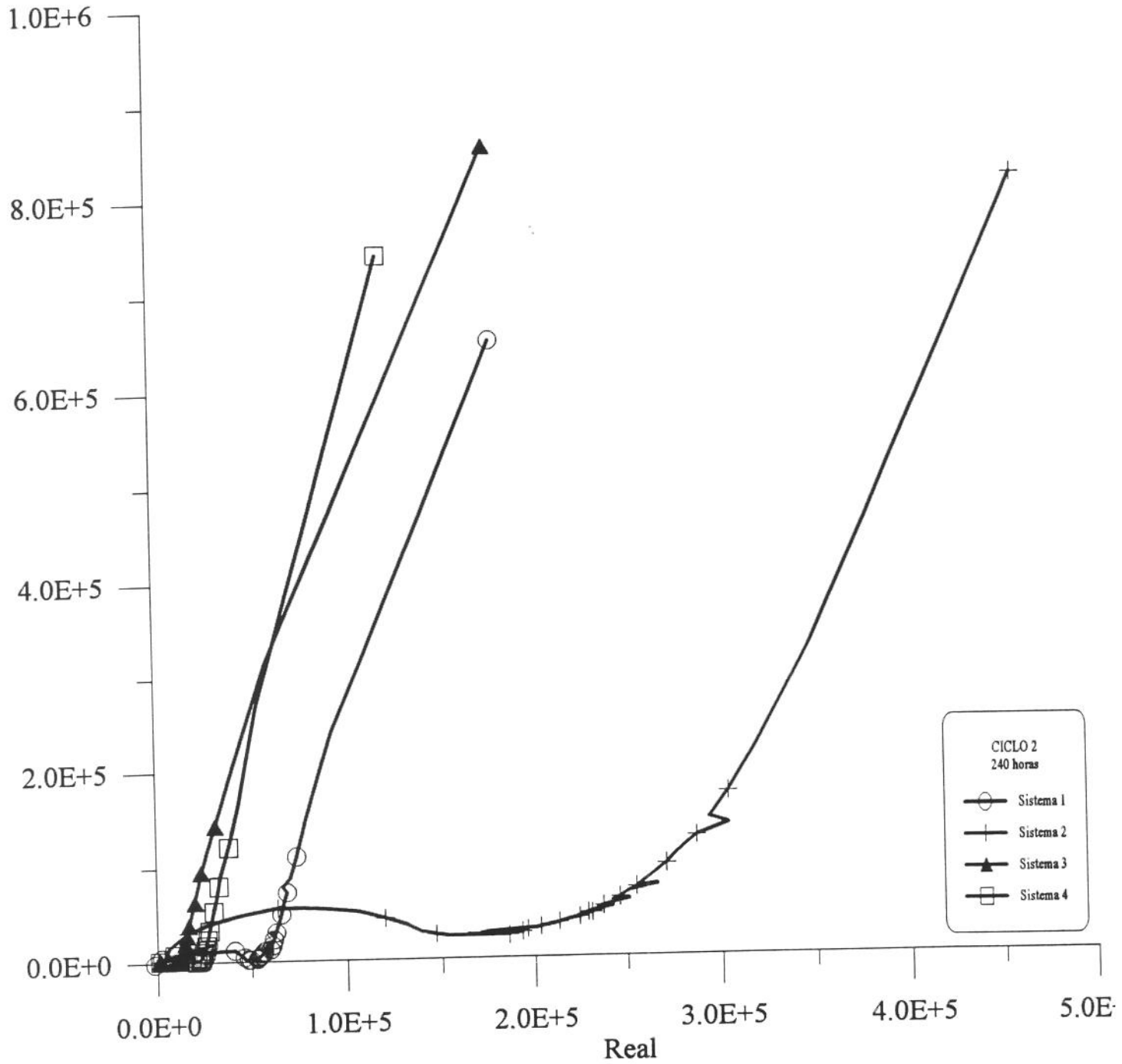


BODE CICLO 1

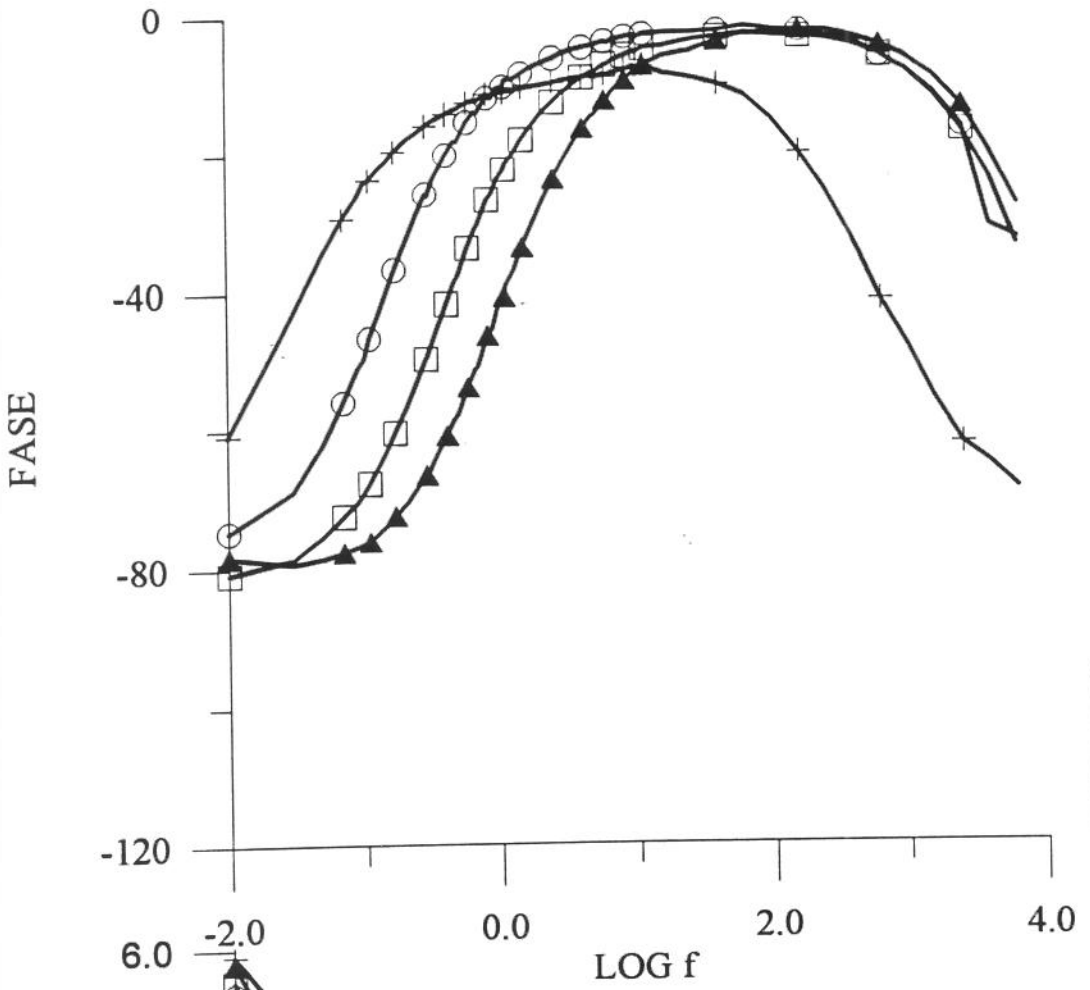


NYQUIST CICLO 2

Imaginário

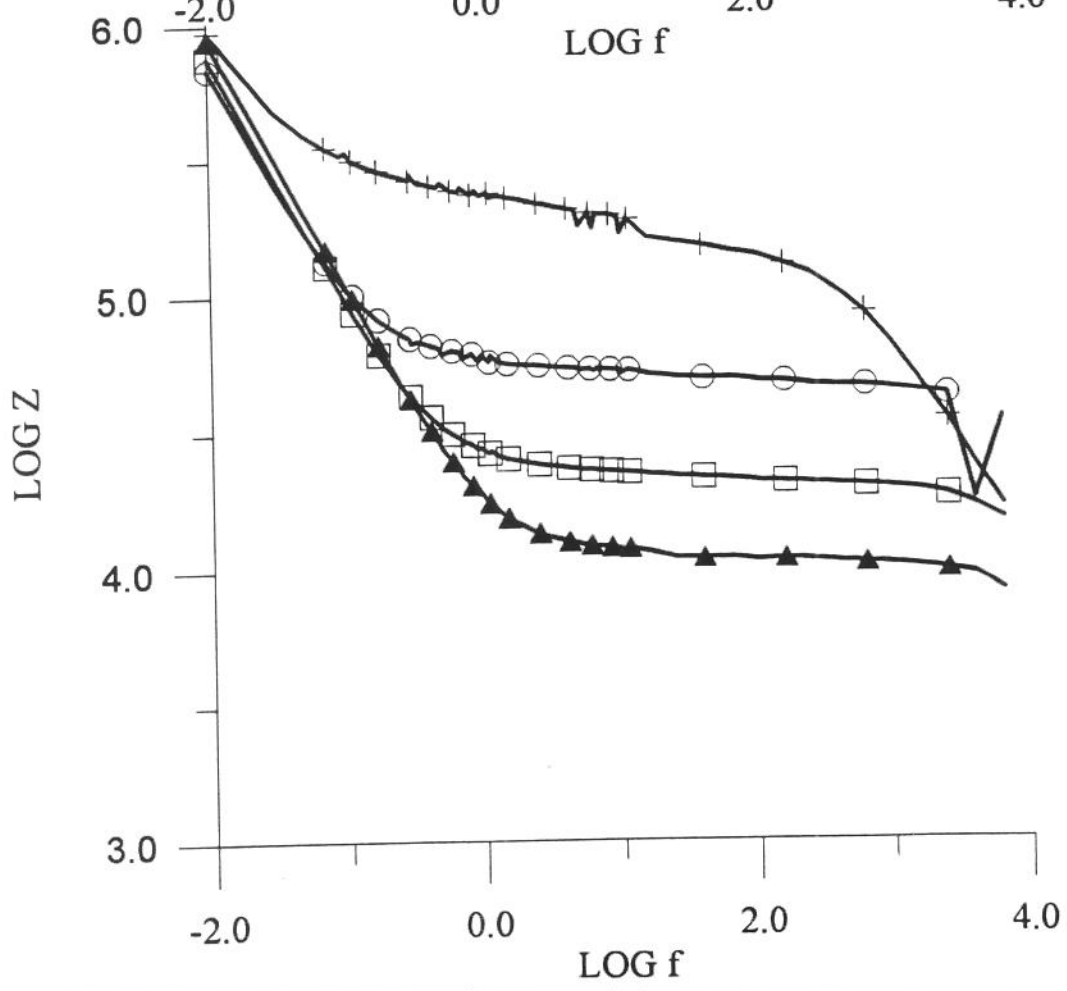


BODE CICLO2

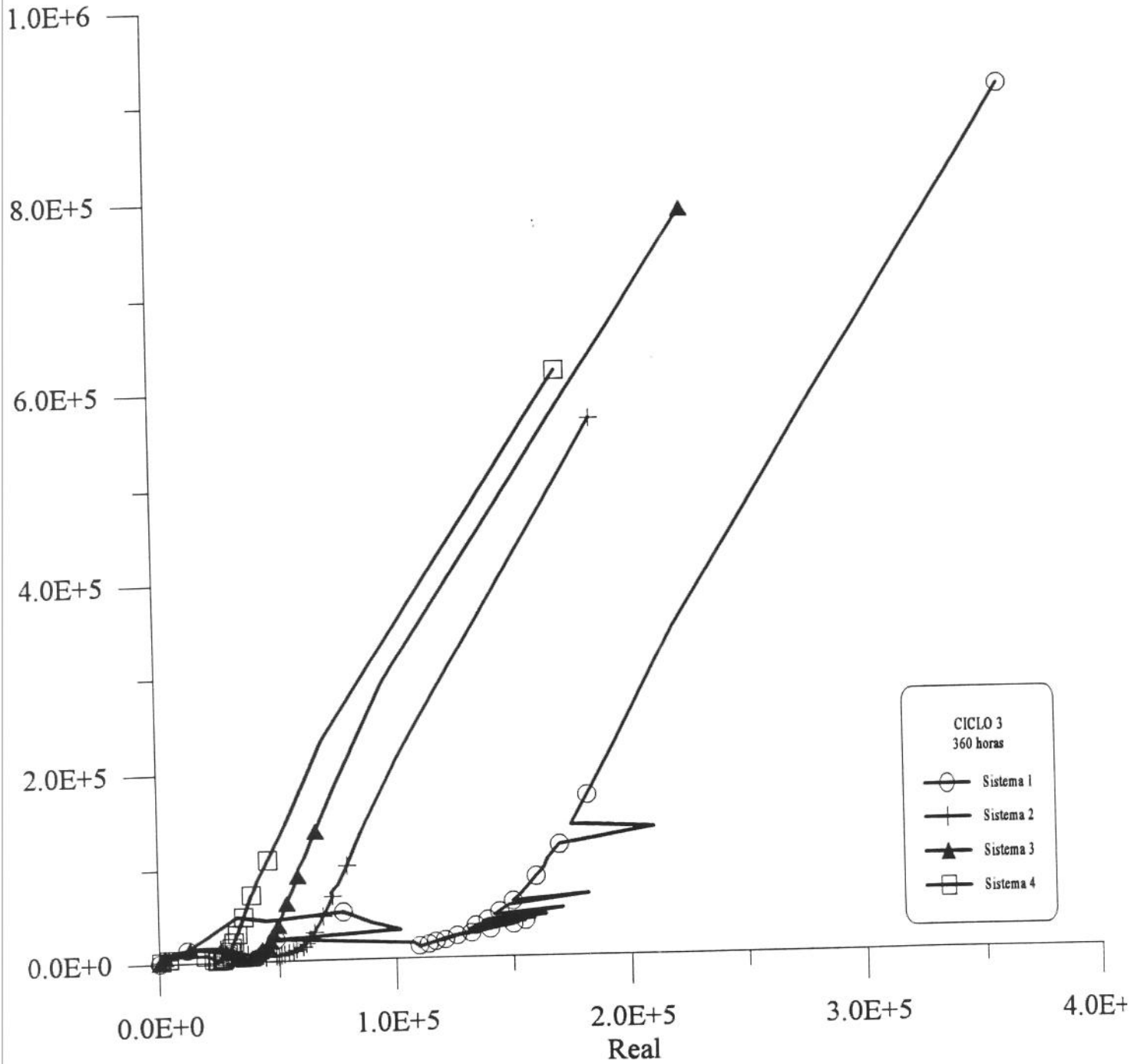


CICLO 2
240 Horas

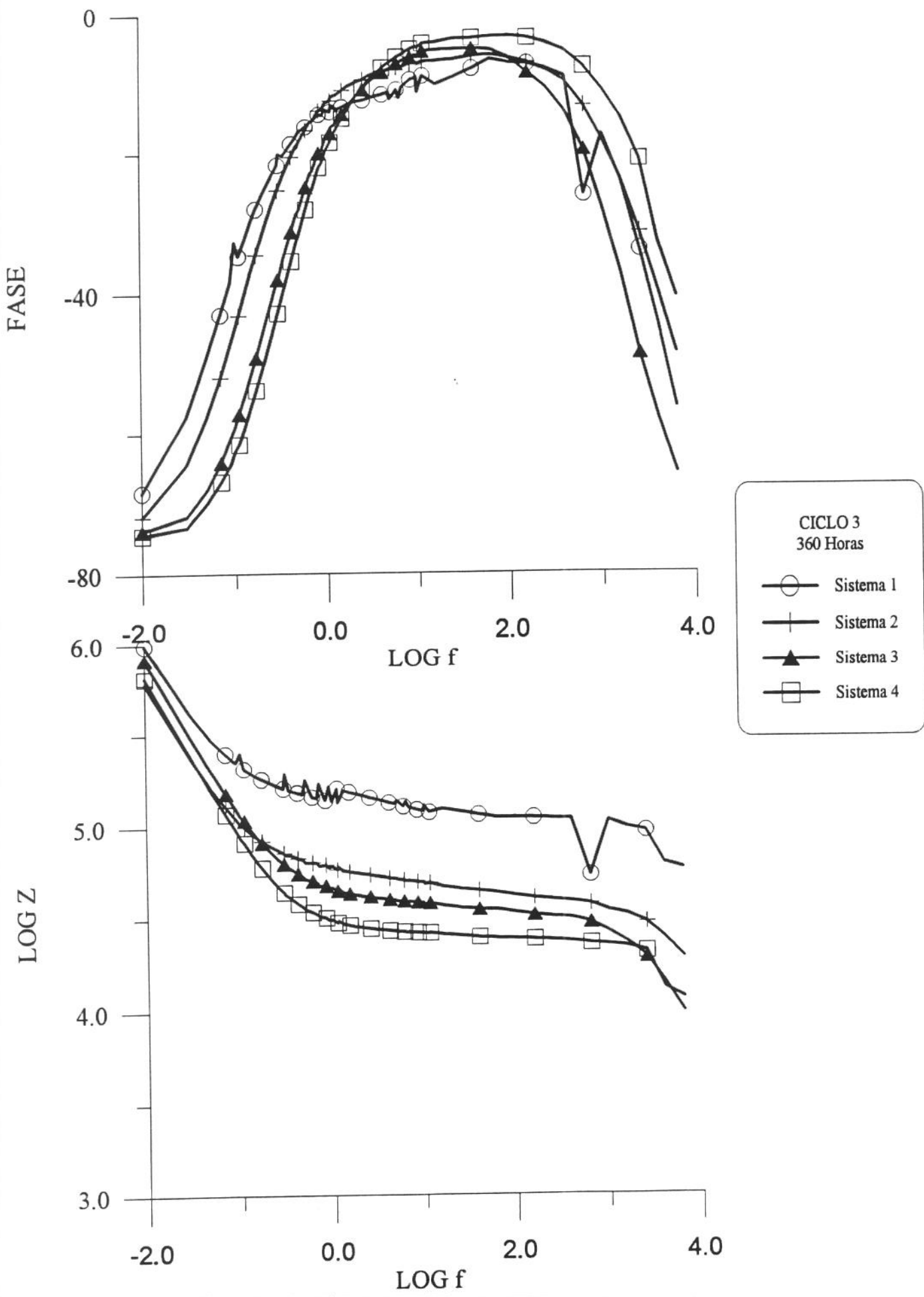
- Sistema 1
- + Sistema 2
- ▲ Sistema 3
- Sistema 4



NYQUIST CICLO 3

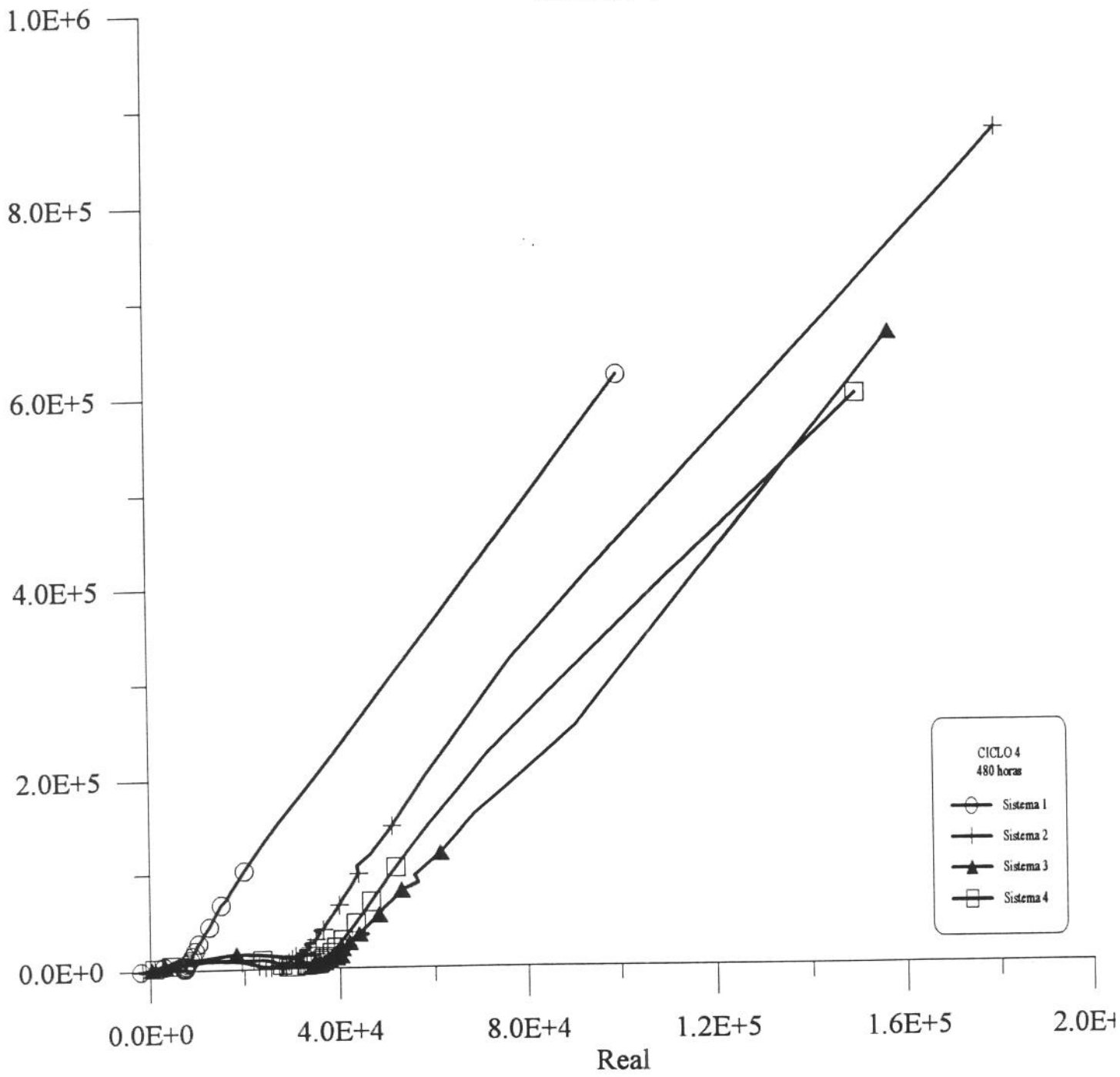


BODE CICLO 3



NYQUIST CICLO 4

Imaginário

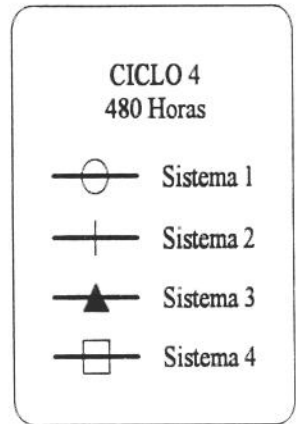
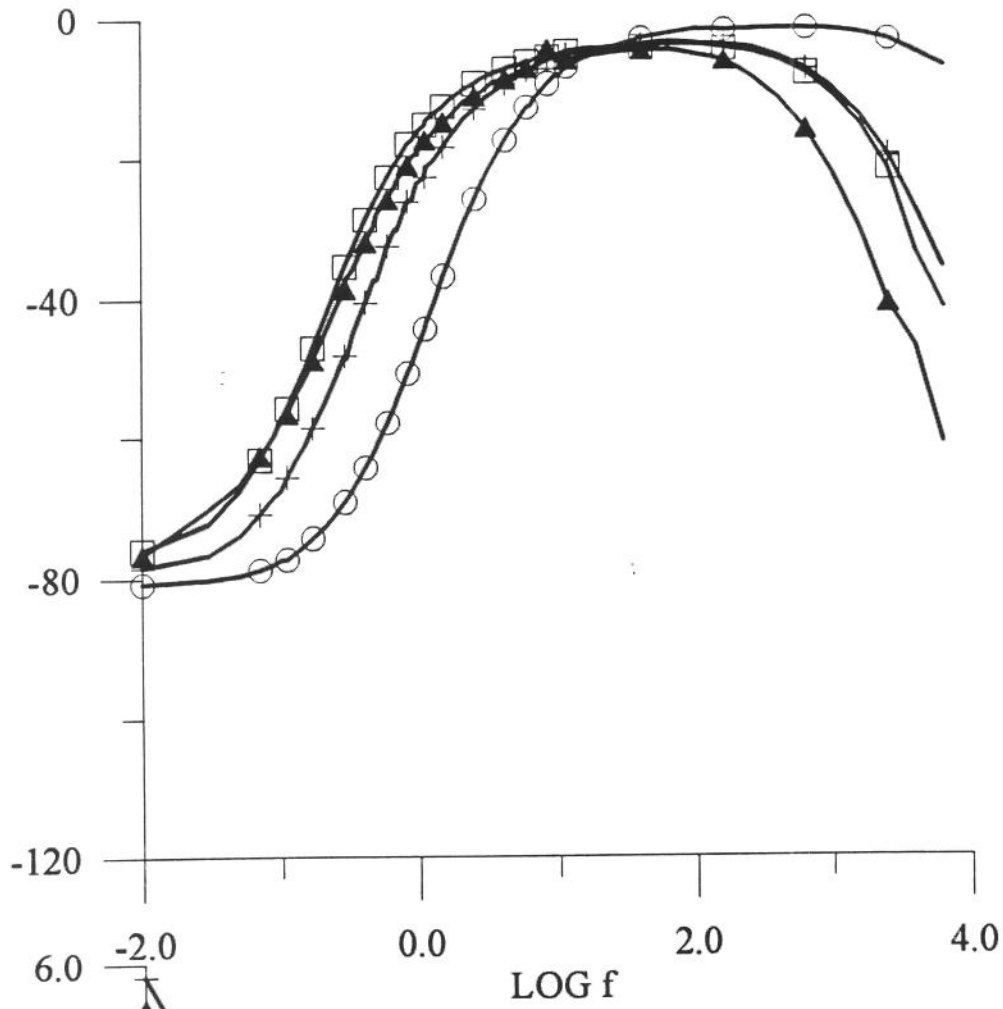


CICLO 4
480 horas

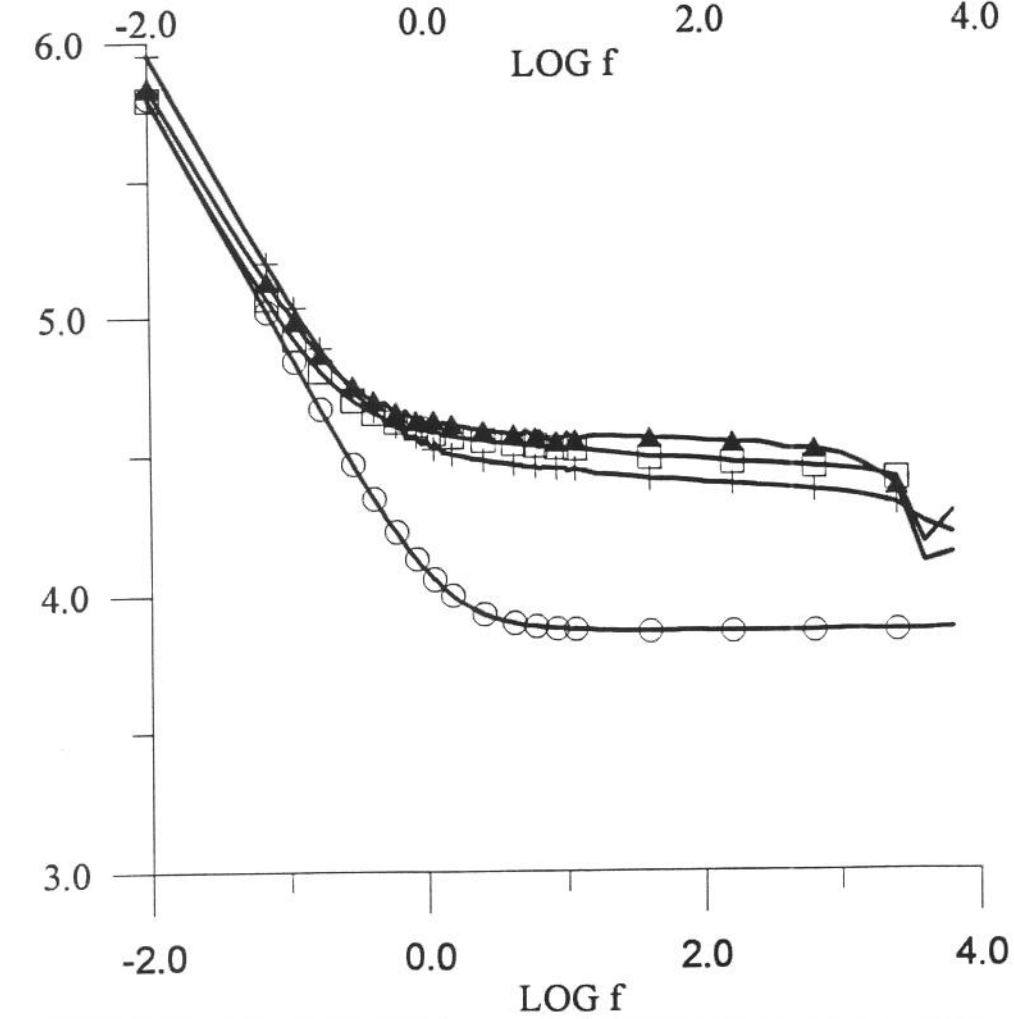
- Sistema 1
- + Sistema 2
- ▲ Sistema 3
- Sistema 4

BODE CICLO 4

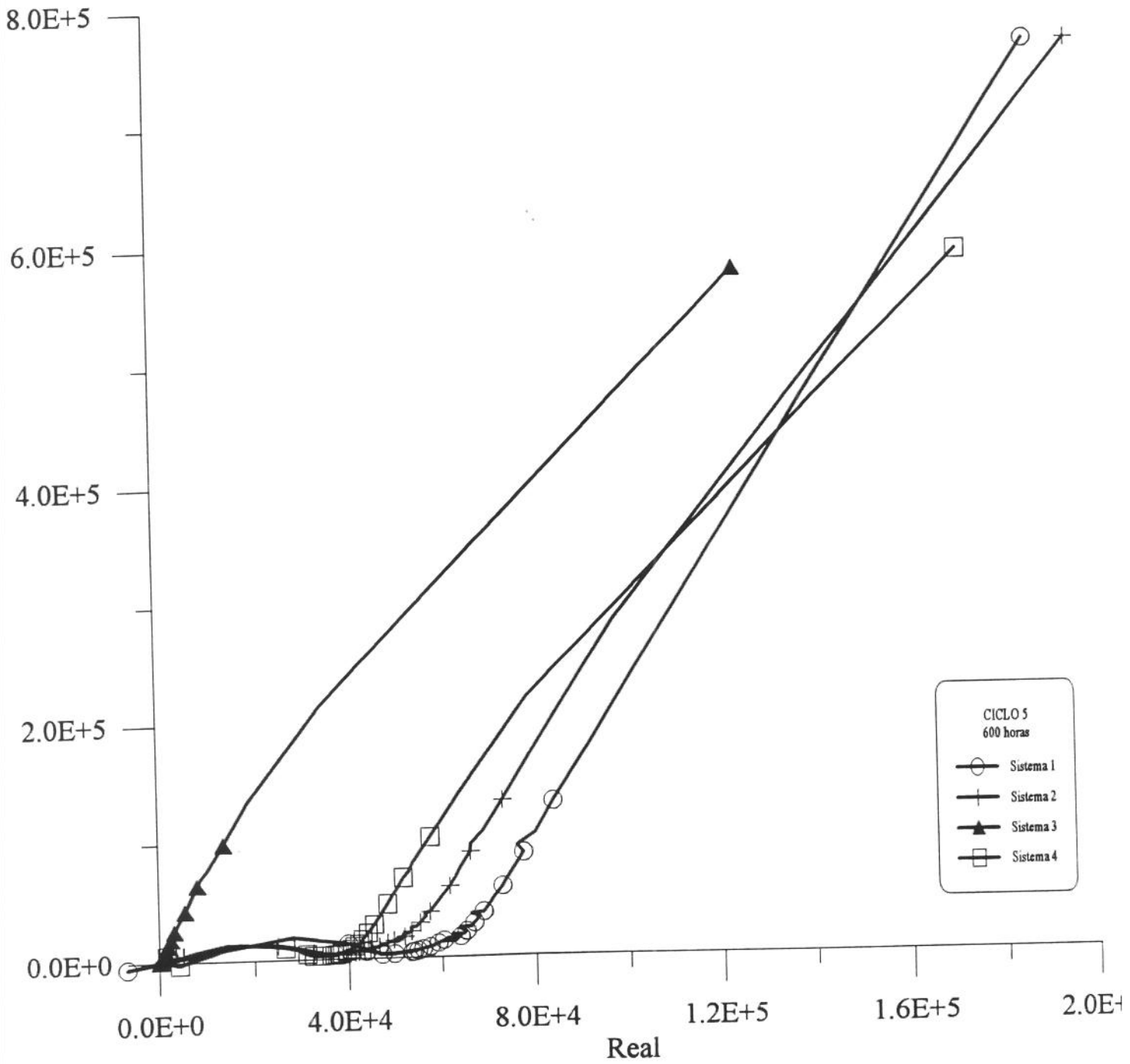
FASE



LOG Z



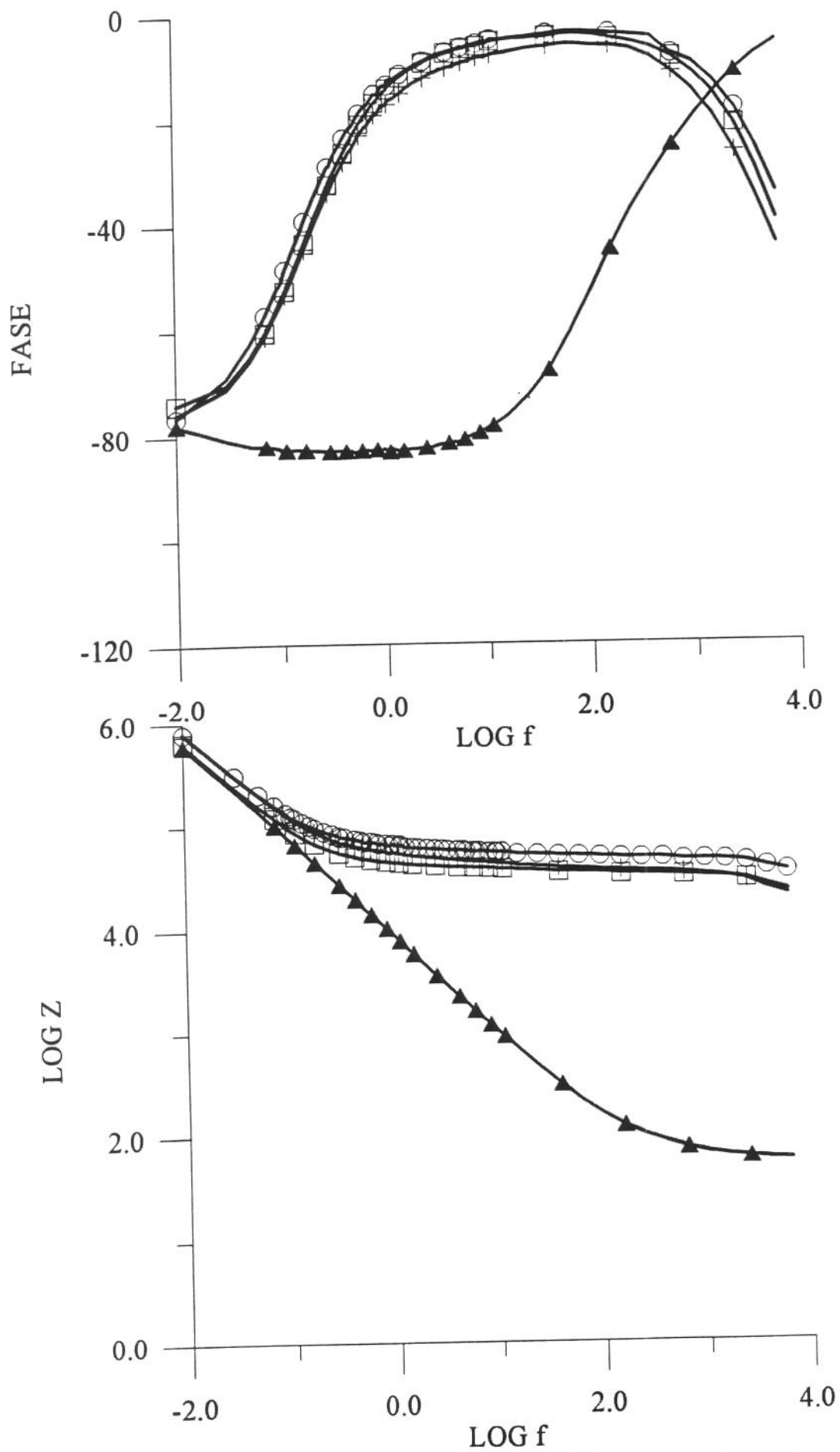
NYQUIST CICLO 5



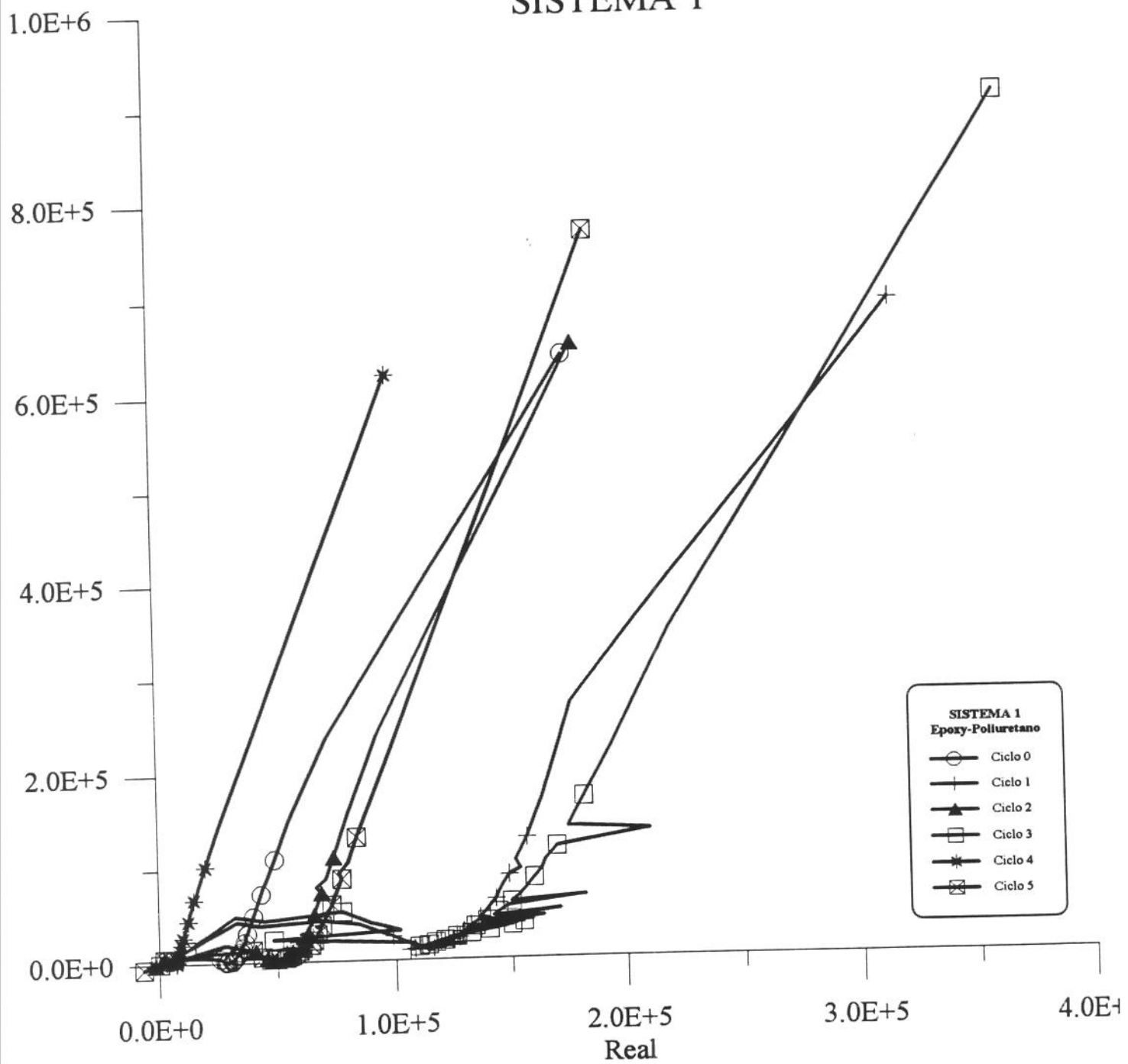
CICLO 5
600 horas

- Sistema 1
- + Sistema 2
- ▲ Sistema 3
- Sistema 4

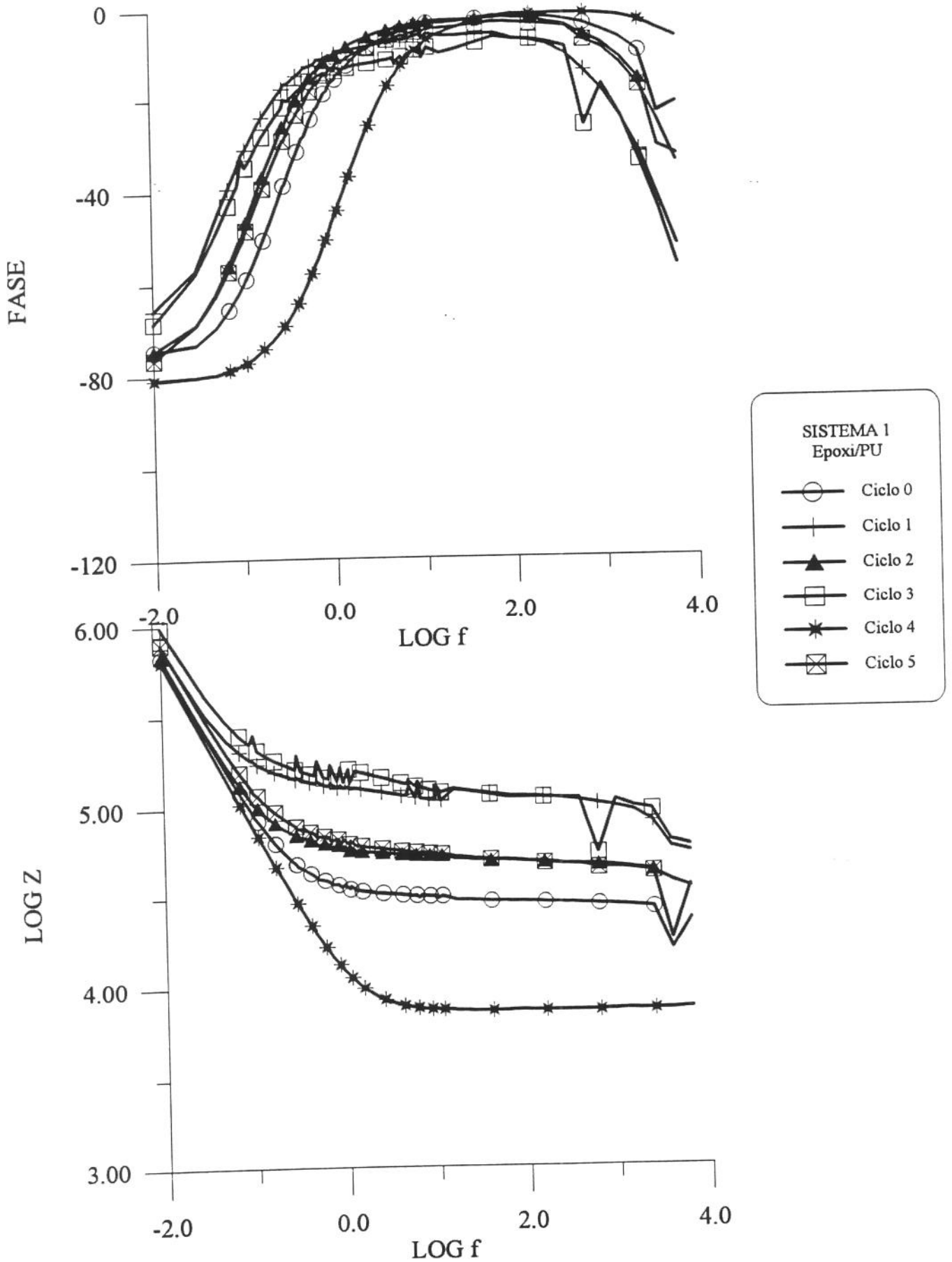
BODE CICLO 5



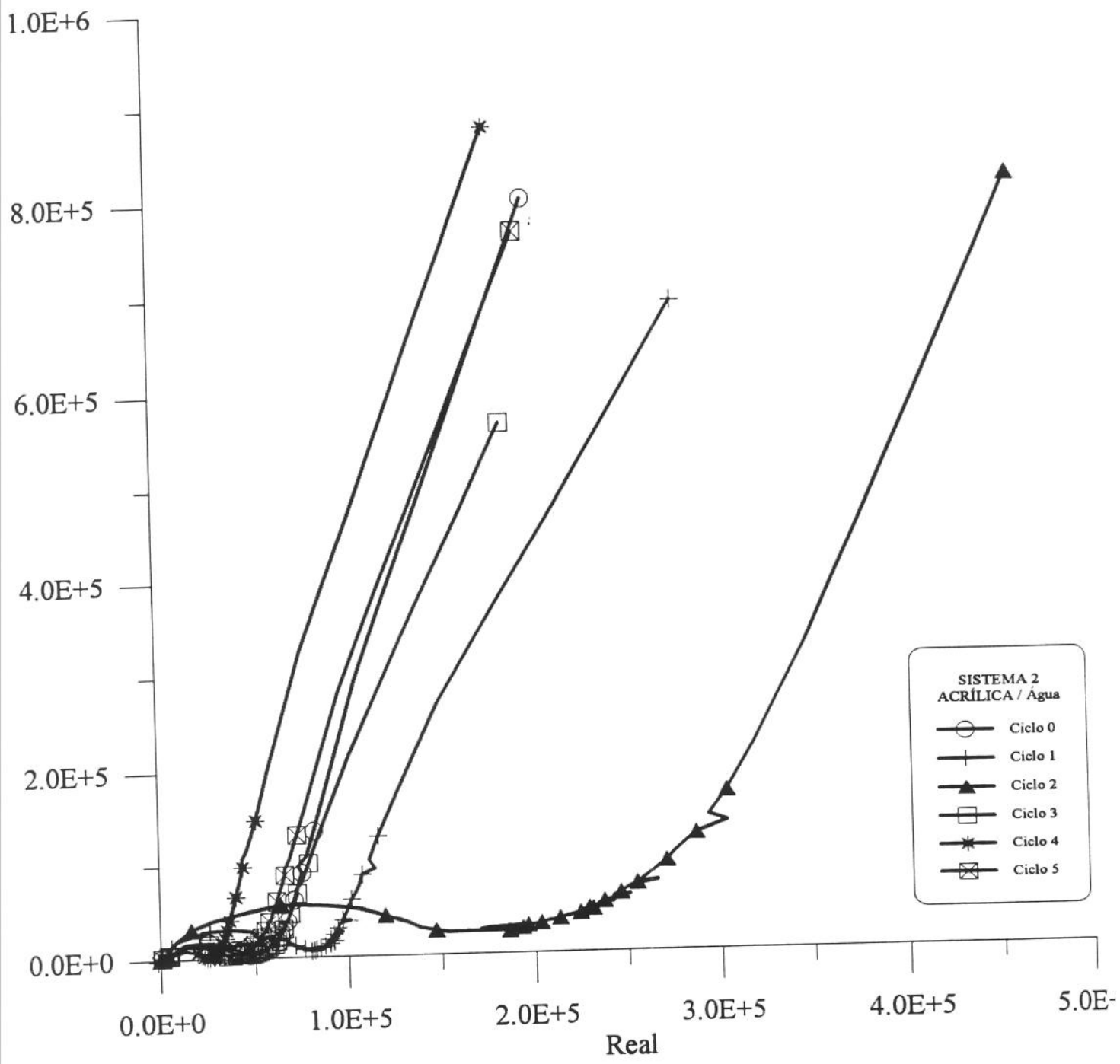
NYQUIST SISTEMA 1



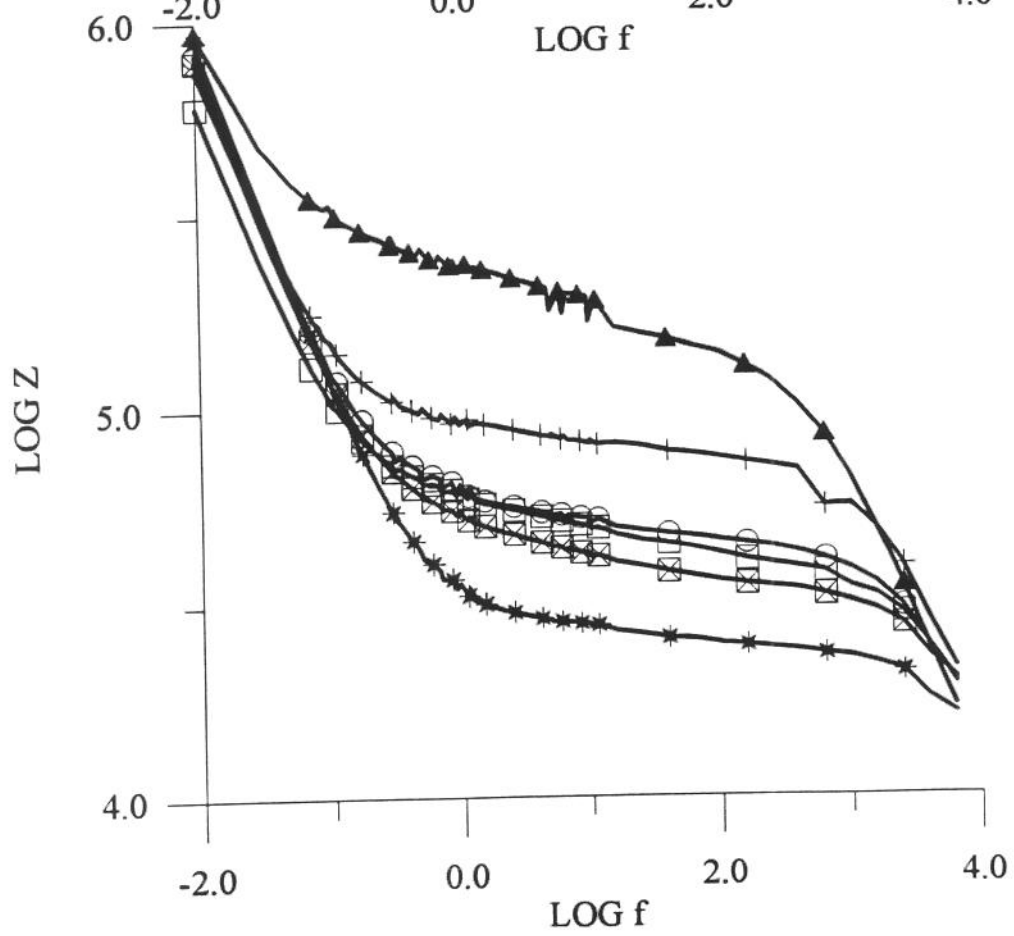
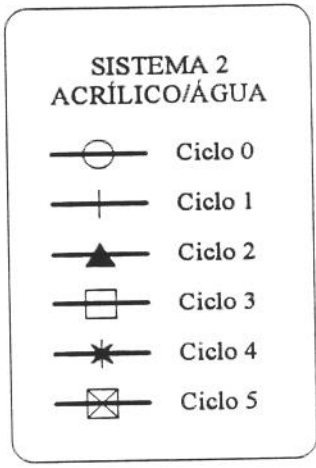
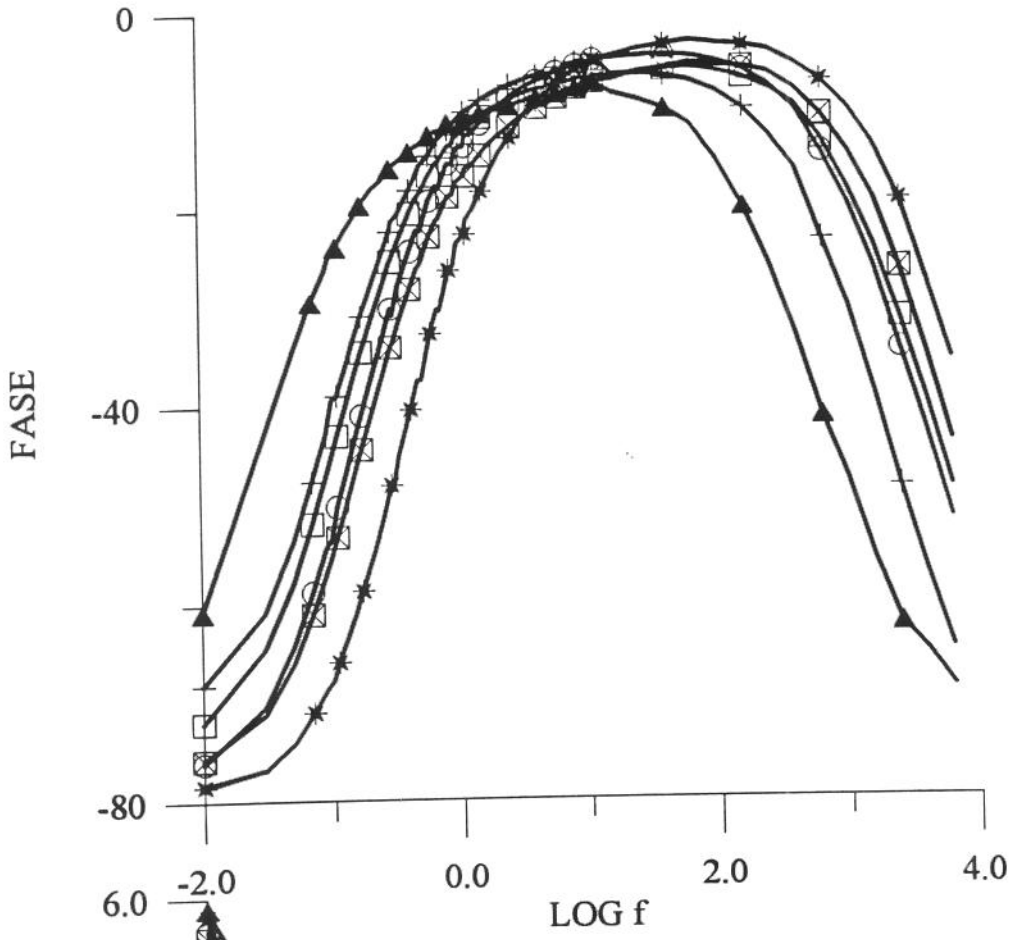
BODE SISTEMA 1



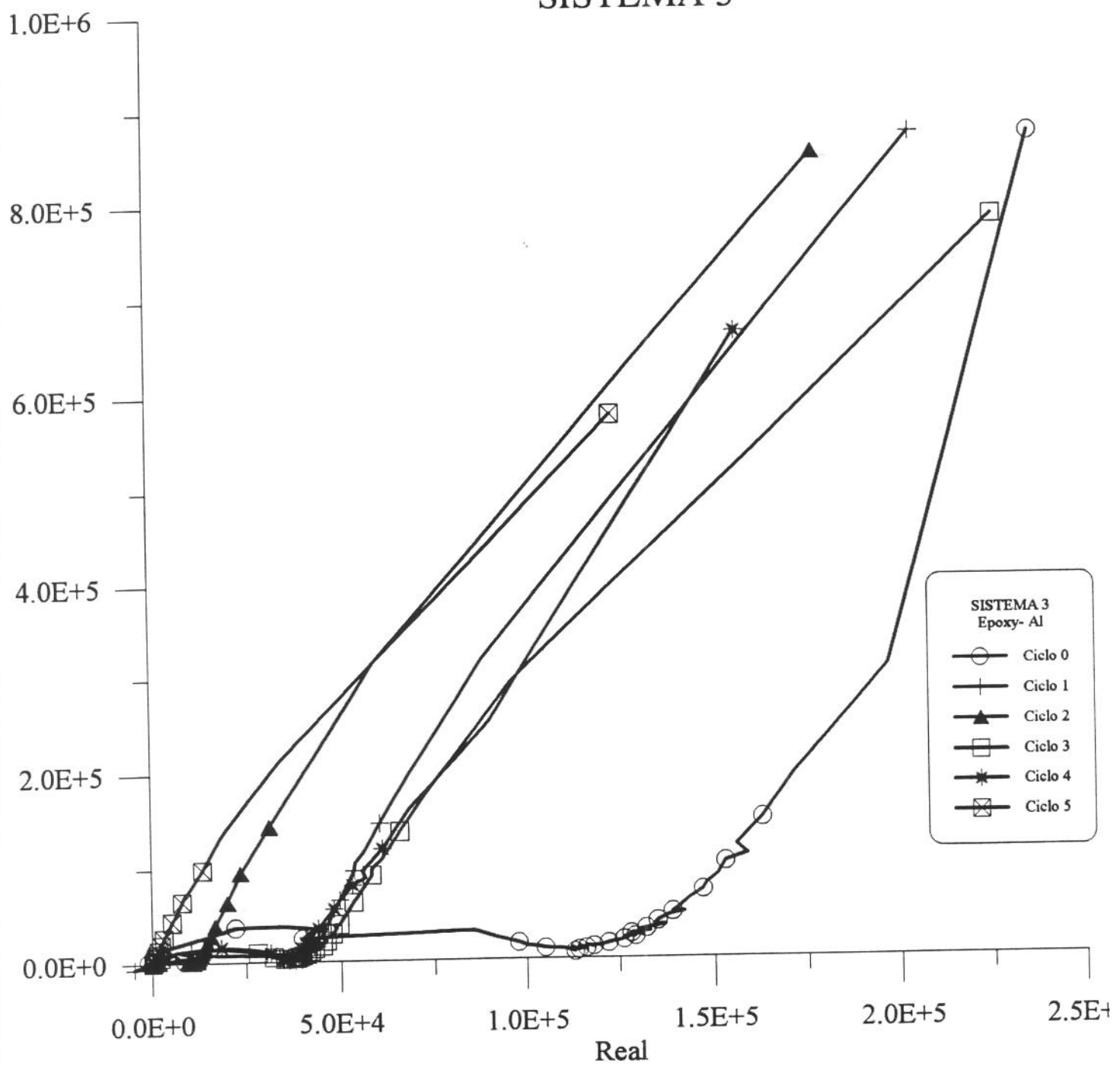
NYQUIST SISTEMA 2



BODE SISTEMA 2

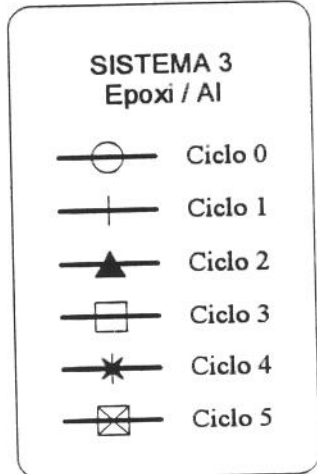
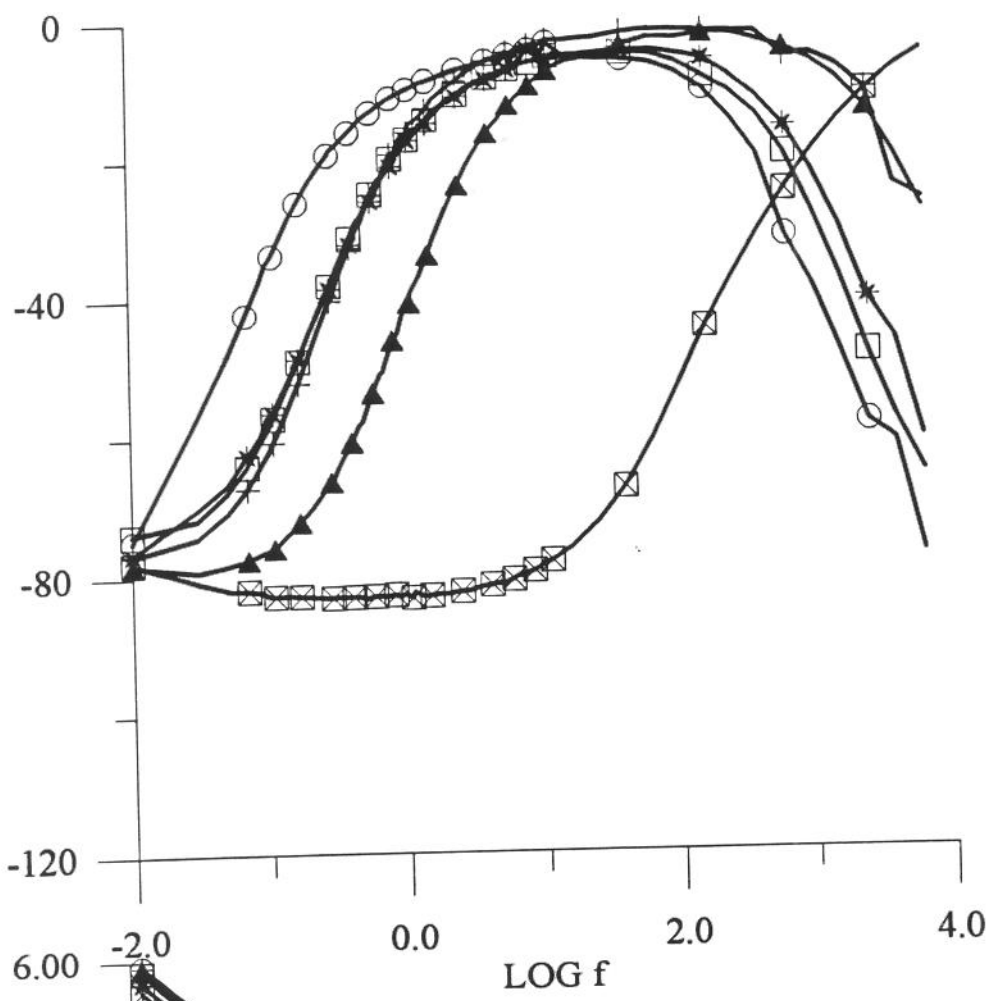


NYQUIST SISTEMA 3

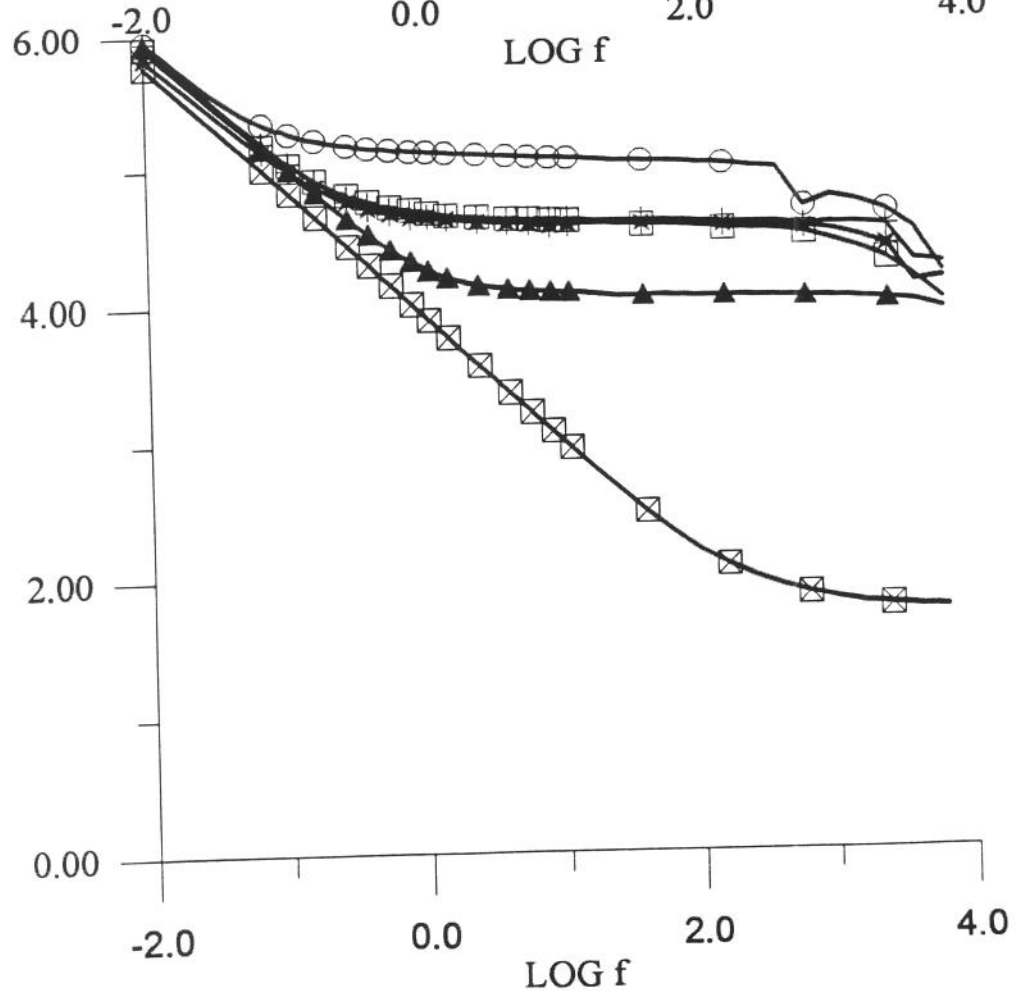


BODE SISTEMA 3

FASE

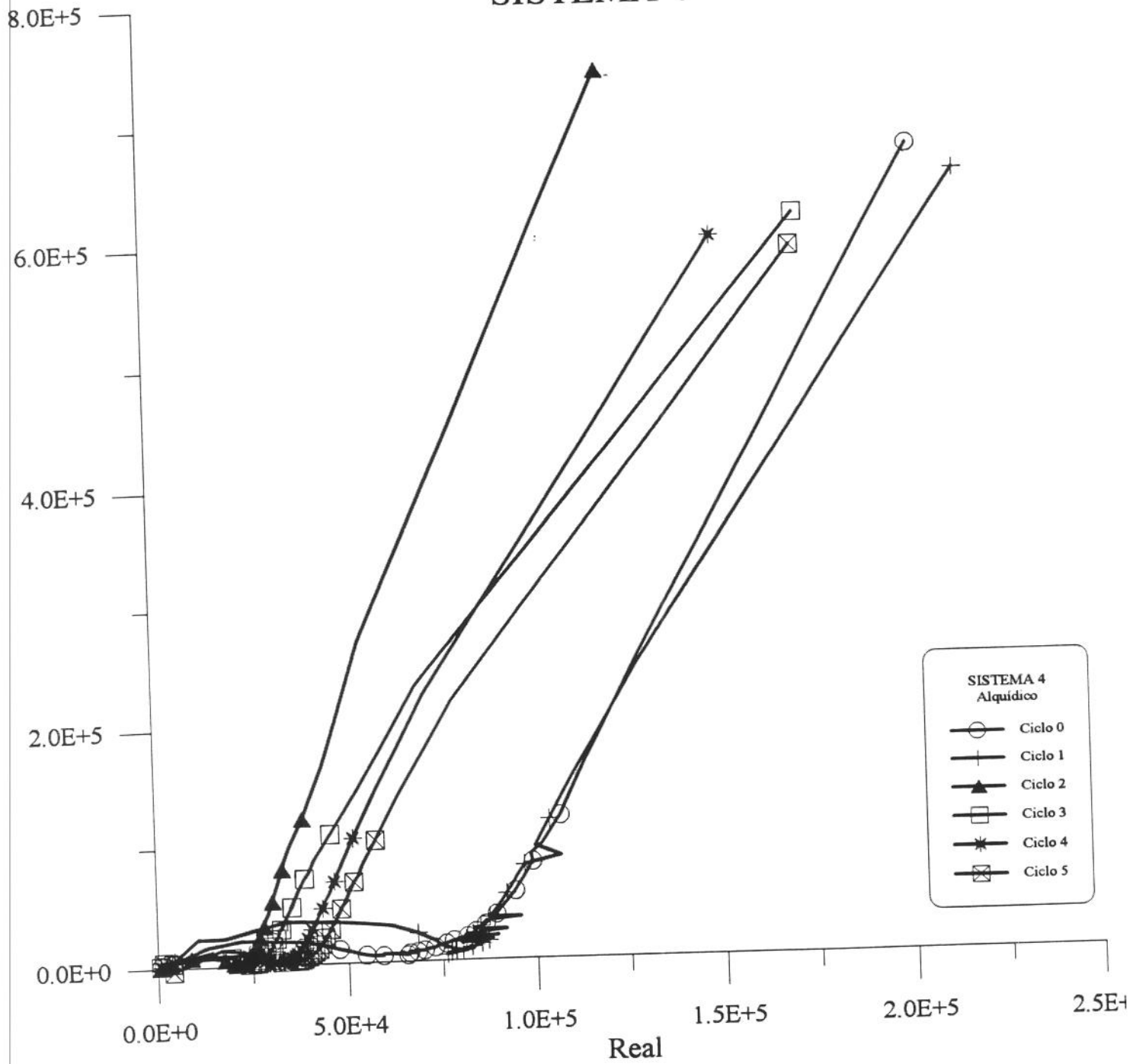


LOG Z



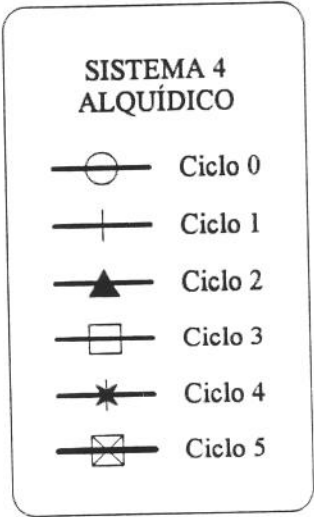
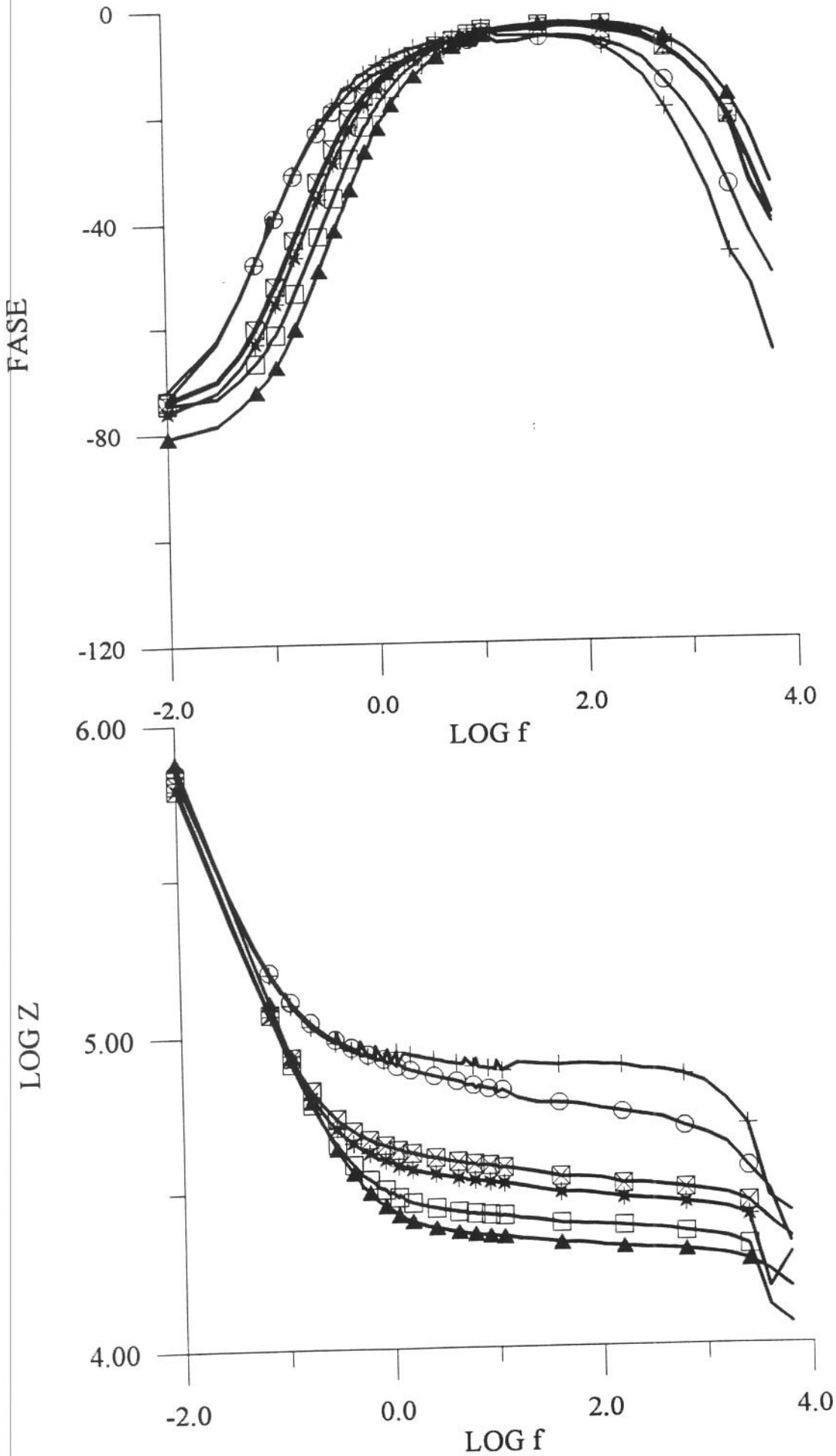
NYQUIST SISTEMA 4

Imaginário



- SISTEMA 4
Alquidico
- Ciclo 0
 - + Ciclo 1
 - ▲ Ciclo 2
 - Ciclo 3
 - * Ciclo 4
 - ⊗ Ciclo 5

BODE SISTEMA 4



ANEXO 2

TABELAS DE IMPEDÂNCIA

DC Potential 367 mV

Data in: A:13.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.761E5	6.404E5
M	2	0.0300	7.198E4	2.381E5
M	3	0.0500	5.562E4	1.487E5
M	4	0.0700	4.953E4	1.093E5
M	5	0.0900	4.585E4	8.696E4
M	6	0.1001	4.405E4	7.791E4
M	7	0.1100	4.360E4	7.249E4
M	8	0.1300	4.212E4	6.222E4
M	9	0.1500	4.099E4	5.454E4
M	10	0.1700	4.018E4	4.871E4
M	11	0.2100	3.891E4	4.021E4
M	12	0.2500	3.810E4	3.437E4
M	13	0.2900	3.751E4	3.007E4
M	14	0.3002	3.654E4	2.910E4
M	15	0.3300	3.702E4	2.677E4
M	16	0.4100	3.635E4	2.206E4
M	17	0.4700	3.599E4	1.957E4
M	18	0.5003	3.493E4	1.853E4
M	19	0.5900	3.546E4	1.603E4
M	20	0.6700	3.521E4	1.434E4
M	21	0.7004	3.420E4	1.374E4
M	22	0.8300	3.484E4	1.191E4
M	23	0.9005	3.371E4	1.118E4
M	24	0.9700	3.466E4	1.044E4
M	25	1.101	3.339E4	9456
M	26	1.130	3.450E4	9184
M	27	1.301	3.312E4	8247
M	28	1.501	3.287E4	7399
M	29	1.701	3.276E4	6602
M	30	2.101	3.242E4	5621
M	31	2.501	3.236E4	4995
M	32	2.902	3.214E4	4427
M	33	3.302	3.200E4	4020
M	34	4.102	3.179E4	3451
M	35	4.703	3.167E4	3173
S	36	5.000	3.124E4	3094
M	37	5.903	3.152E4	2710
S	38	6.310	3.067E4	2730
M	39	6.704	3.142E4	2501
M	40	8.305	3.124E4	2171
M	41	9.706	3.125E4	1999
S	42	10.000	3.030E4	2144
M	43	11.307	3.116E4	1753
S	44	15.849	2.990E4	1659
S	45	25.119	2.956E4	1455
S	46	39.811	2.923E4	1241
S	47	63.096	2.911E4	1044
S	48	100.000	2.898E4	965.7
S	49	158.489	2.860E4	1050
S	50	251.189	2.851E4	1053
S	51	398.107	2.816E4	1339
S	52	0.631 K	2.786E4	1704
S	53	1.000 K	2.742E4	2406
S	54	1.585 K	2.687E4	3189
S	55	2.512 K	2.612E4	4488
DS	56	3.981 K	1.441E4	6236
S	57	6.310 K	2.105E4	8230
DS	58	10.000 K	5232	3876
DS	59	15.849 K	428.1	432.2
DS	60	25.119 K	355.2	381.3
DS	61	39.811 K	2526	4794
DS	62	63.096 K	378	2447
DS	63	100.000 K	-250.5	1196

SISTEMA EPOXI / POLIURETANO

SEM ENVELHECIMENTO

EG&G PARC M388 Software System V2.80
 DC Potential 265 mV
 Data in: A:16.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	3.154E5	6.943E5
M	2	0.0300	1.770E5	2.710E5
M	3	0.0500	1.639E5	1.699E5
M	4	0.0700	1.570E5	1.284E5
M	5	0.0900	1.518E5	1.041E5
M	6	0.1001	1.541E5	9.551E4
M	7	0.1100	1.487E5	8.876E4
M	8	0.1300	1.463E5	7.774E4
M	9	0.1500	1.439E5	6.939E4
M	10	0.1700	1.426E5	6.307E4
M	11	0.2100	1.397E5	5.435E4
M	12	0.2500	1.379E5	4.812E4
M	13	0.2900	1.360E5	4.362E4
M	14	0.3003	1.401E5	4.252E4
M	15	0.3300	1.346E5	4.009E4
M	16	0.4100	1.324E5	3.532E4
M	17	0.4700	1.309E5	3.263E4
M	18	0.5005	1.347E5	3.151E4
M	19	0.5900	1.287E5	2.904E4
M	20	0.6700	1.276E5	2.725E4
M	21	0.7007	1.311E5	2.670E4
M	22	0.8300	1.256E5	2.469E4
M	23	0.9009	1.288E5	2.408E4
M	24	0.9700	1.244E5	2.320E4
M	25	1.101	1.268E5	2.232E4
M	26	1.130	1.231E5	2.178E4
M	27	1.301	1.249E5	2.098E4
M	28	1.502	1.236E5	2.001E4
M	29	1.702	1.223E5	1.923E4
M	30	2.102	1.203E5	1.816E4
M	31	2.503	1.187E5	1.725E4
M	32	2.903	1.172E5	1.648E4
M	33	3.303	1.160E5	1.599E4
M	34	4.104	1.139E5	1.497E4
M	35	4.705	1.127E5	1.445E4
S	36	5.000	1.286E5	1.624E4
M	37	5.906	1.108E5	1.338E4
S	38	6.310	1.276E5	1.572E4
M	39	6.707	1.098E5	1.287E4
M	40	8.308	1.077E5	1.144E4
M	41	9.710	1.071E5	1.064E4
S	42	10.000	1.242E5	1.420E4
M	43	11.311	1.063E5	1.016E4
S	44	15.849	1.214E5	1.290E4
S	45	25.119	1.187E5	1.239E4
S	46	39.811	1.158E5	1.164E4
S	47	63.096	1.123E5	1.107E4
S	48	100.000	1.113E5	1.344E4
S	49	158.489	1.102E5	1.404E4
S	50	251.189	1.080E5	1.583E4
S	51	398.107	1.039E5	1.911E4
S	52	0.631 K	9.869E4	2.488E4
S	53	1.000 K	9.246E4	3.104E4
S	54	1.585 K	8.408E4	3.815E4
S	55	2.512 K	6.888E4	4.246E4
DS	56	3.981 K	4.284E4	3.829E4
S	57	6.310 K	3.322E4	4.268E4
DS	58	10.000 K	2983	2293
DS	59	15.849 K	2313	2291
DS	60	25.119 K	360.1	401.5
DS	61	39.811 K	1509	5497
DS	62	63.096 K	314.1	4512
DS	63	100.000 K	-197.6	1588

SISTEMA EPOXI / POLIURETANO

120 HORAS

DC Potential 350 mV

Data in: A:18.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.795E5	6.518E5
M	2	0.0300	9.326E4	2.402E5
M	3	0.0500	7.952E4	1.495E5
M	4	0.0700	7.405E4	1.099E5
M	5	0.0900	7.080E4	8.722E4
M	6	0.1001	6.682E4	7.860E4
M	7	0.1100	6.882E4	7.279E4
M	8	0.1300	6.739E4	6.249E4
M	9	0.1500	6.644E4	5.495E4
M	10	0.1700	6.560E4	4.912E4
M	11	0.2100	6.433E4	4.062E4
M	12	0.2500	6.349E4	3.486E4
M	13	0.2900	6.287E4	3.059E4
M	14	0.3002	5.989E4	2.944E4
M	15	0.3300	6.234E4	2.734E4
M	16	0.4100	6.158E4	2.266E4
M	17	0.4700	6.117E4	2.022E4
M	18	0.5003	5.819E4	1.915E4
M	19	0.5900	6.056E4	1.669E4
M	20	0.6700	6.025E4	1.501E4
M	21	0.7004	5.728E4	1.447E4
M	22	0.8300	5.982E4	1.257E4
M	23	0.9005	5.669E4	1.200E4
M	24	0.9700	5.958E4	1.110E4
M	25	1.101	5.624E4	1.024E4
M	26	1.130	5.938E4	9832
M	27	1.301	5.585E4	9095
M	28	1.501	5.555E4	8229
M	29	1.701	5.529E4	7478
M	30	2.101	5.487E4	6542
M	31	2.501	5.470E4	5907
M	32	2.902	5.440E4	5366
M	33	3.302	5.414E4	4932
M	34	4.102	5.379E4	4383
M	35	4.703	5.361E4	4135
S	36	5.000	5.287E4	4018
M	37	5.903	5.330E4	3595
S	38	6.310	5.207E4	3633
M	39	6.704	5.317E4	3418
M	40	8.305	5.297E4	2935
M	41	9.706	5.281E4	2808
S	42	10.000	5.123E4	3037
M	43	11.307	5.267E4	2568
S	44	15.849	5.060E4	2305
S	45	25.119	4.984E4	2243
S	46	39.811	4.921E4	2045
S	47	63.096	4.927E4	1500
S	48	100.000	4.806E4	1819
S	49	158.489	4.795E4	1933
S	50	251.189	4.661E4	2576
S	51	398.107	4.598E4	3174
S	52	0.631 K	4.588E4	4812
S	53	1.000 K	4.470E4	6302
S	54	1.585 K	4.301E4	8626
S	55	2.512 K	4.102E4	1.182E4
DS	56	3.981 K	1.532E4	9099
S	57	6.310 K	2.928E4	1.874E4
DS	58	10.000 K	-1699	-1333
DS	59	15.849 K	4708	4724
DS	60	25.119 K	340.2	365.1
DS	61	39.811 K	2000	5039
DS	62	63.096 K	315.4	2405
DS	63	100.000 K	-199.4	1395

SISTEMA EPOXI / POLIURETANO

240 HORAS

LG&G PARC M388 Software System V2.80
 DC Potential 269 mV
 Data in: A:110D.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	3.612E5	9.112E5
M	2	0.0300	2.200E5	3.484E5
M	3	0.0500	1.937E5	2.240E5
M	4	0.0700	1.819E5	1.695E5
M	5	0.0900	1.754E5	1.391E5
M	6	0.1001	2.097E5	1.346E5
M	7	0.1100	1.696E5	1.175E5
M	8	0.1300	1.654E5	1.042E5
M	9	0.1500	1.626E5	9.352E4
M	10	0.1700	1.600E5	8.521E4
M	11	0.2100	1.559E5	7.364E4
M	12	0.2500	1.529E5	6.581E4
M	13	0.2900	1.502E5	5.976E4
M	14	0.3003	1.815E5	6.644E4
M	15	0.3300	1.478E5	5.509E4
M	16	0.4100	1.444E5	4.874E4
M	17	0.4700	1.424E5	4.518E4
M	18	0.5005	1.710E5	5.166E4
M	19	0.5900	1.392E5	4.014E4
M	20	0.6700	1.373E5	3.782E4
M	21	0.7007	1.640E5	4.461E4
M	22	0.8300	1.344E5	3.423E4
M	23	0.9009	1.592E5	4.095E4
M	24	0.9700	1.325E5	3.215E4
M	25	1.101	1.553E5	3.840E4
M	26	1.130	1.306E5	3.031E4
M	27	1.301	1.519E5	3.638E4
M	28	1.502	1.496E5	3.504E4
M	29	1.702	1.473E5	3.353E4
M	30	2.102	1.433E5	3.162E4
M	31	2.503	1.403E5	3.034E4
M	32	2.903	1.378E5	2.921E4
M	33	3.303	1.354E5	2.812E4
M	34	4.104	1.318E5	2.654E4
M	35	4.705	1.296E5	2.546E4
S	36	5.000	1.342E5	2.869E4
M	37	5.906	1.258E5	2.377E4
S	38	6.310	1.327E5	2.796E4
M	39	6.707	1.242E5	2.271E4
M	40	8.308	1.208E5	1.981E4
M	41	9.710	1.190E5	1.876E4
S	42	10.000	1.268E5	2.486E4
M	43	11.311	1.171E5	1.793E4
S	44	15.849	1.218E5	2.151E4
S	45	25.119	1.175E5	1.845E4
S	46	39.811	1.137E5	1.532E4
S	47	63.096	1.098E5	1.236E4
S	48	100.000	1.104E5	1.350E4
S	49	158.489	1.095E5	1.357E4
S	50	251.189	1.085E5	1.478E4
S	51	398.107	1.076E5	1.690E4
DS	52	0.631 K	4.846E4	2.374E4
S	53	1.000 K	1.017E5	3.162E4
DS	54	1.585 K	8.926E4	3.999E4
S	55	2.512 K	7.744E4	5.180E4
DS	56	3.981 K	4.488E4	4.362E4
S	57	6.310 K	3.247E4	4.870E4
DS	58	10.000 K	1.181E4	1.396E4
DS	59	15.849 K	383.3	320
DS	60	25.119 K	3578	5153
DS	61	39.811 K	178.1	262.4
DS	62	63.096 K	293.3	6184
DS	63	100.000 K	-23.67	1373

SISTEMA EPOXI / POLIURETANO

360 HORAS

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.002E5	6.216E5
M	2	0.0300	3.883E4	2.246E5
M	3	0.0500	2.525E4	1.388E5
M	4	0.0700	2.013E4	1.021E5
M	5	0.0900	1.716E4	8.104E4
M	6	0.1001	1.628E4	7.293E4
M	7	0.1100	1.513E4	6.732E4
M	8	0.1300	1.397E4	5.746E4
M	9	0.1500	1.316E4	5.032E4
M	10	0.1700	1.257E4	4.484E4
M	11	0.2100	1.156E4	3.688E4
M	12	0.2500	1.087E4	3.139E4
M	13	0.2900	1.033E4	2.736E4
M	14	0.3002	1.019E4	2.639E4
M	15	0.3300	1.000E4	2.422E4
M	16	0.4100	9509	1.981E4
M	17	0.4700	9223	1.747E4
M	18	0.5003	9058	1.638E4
M	19	0.5900	8876	1.414E4
M	20	0.6700	8702	1.256E4
M	21	0.7004	8560	1.200E4
M	22	0.8300	8450	1.030E4
M	23	0.9005	8267	9507
M	24	0.9700	8315	8920
M	25	1.101	8080	7889
M	26	1.130	8205	7756
M	27	1.301	7960	6754
M	28	1.501	7865	5915
M	29	1.701	7792	5267
M	30	2.101	7684	4326
M	31	2.501	7611	3686
M	32	2.902	7559	3208
M	33	3.302	7517	2846
M	34	4.102	7460	2327
M	35	4.703	7433	2050
S	36	5.000	7415	1976
M	37	5.903	7397	1659
S	38	6.310	7361	1601
M	39	6.704	7377	1472
M	40	8.305	7358	1198
M	41	9.706	7350	1035
S	42	10.000	7309	1066
M	43	11.307	7347	892
S	44	15.849	7274	700.6
S	45	25.119	7238	508.1
S	46	39.811	7235	344.1
S	47	63.096	7287	238.4
S	48	100.000	7297	166.3
S	49	158.489	7222	184.4
S	50	251.189	7227	164.9
S	51	398.107	7223	157.1
S	52	0.631 K	7231	168.2
S	53	1.000 K	7316	190.9
S	54	1.585 K	7327	248.6
S	55	2.512 K	7289	354.8
S	56	3.981 K	7275	603
S	57	6.310 K	7350	848.9
DS	58	10.000 K	-2046	-1318
DS	59	15.849 K	113.5	98.31
DS	60	25.119 K	-482.8	-712.9
DS	61	39.811 K	2905	3660
DS	62	63.096 K	459.9	2312
DS	63	100.000 K	548.9	2764

SISTEMA EPOXI / POLIURETANO

480 HORAS

DC Potential 295 mV

Data in: A:118.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.856E5	7.678E5
M	2	0.0300	1.080E5	2.810E5
M	3	0.0500	9.137E4	1.764E5
M	4	0.0700	8.400E4	1.305E5
M	5	0.0900	8.005E4	1.043E5
M	6	0.1001	7.629E4	9.381E4
M	7	0.1100	7.751E4	8.739E4
M	8	0.1300	7.559E4	7.536E4
M	9	0.1500	7.406E4	6.657E4
M	10	0.1700	7.295E4	5.971E4
M	11	0.2100	7.112E4	4.984E4
M	12	0.2500	6.989E4	4.307E4
M	13	0.2900	6.893E4	3.803E4
M	14	0.3002	6.640E4	3.668E4
M	15	0.3300	6.815E4	3.421E4
M	16	0.4100	6.692E4	2.876E4
M	17	0.4700	6.627E4	2.585E4
M	18	0.5003	6.371E4	2.452E4
M	19	0.5900	6.522E4	2.170E4
M	20	0.6700	6.468E4	1.972E4
M	21	0.7004	6.218E4	1.900E4
M	22	0.8300	6.387E4	1.685E4
M	23	0.9005	6.110E4	1.601E4
M	24	0.9700	6.336E4	1.511E4
M	25	1.101	6.033E4	1.395E4
M	26	1.130	6.290E4	1.362E4
M	27	1.301	5.970E4	1.257E4
M	28	1.501	5.915E4	1.152E4
M	29	1.701	5.872E4	1.063E4
M	30	2.101	5.795E4	9472
M	31	2.501	5.753E4	8691
M	32	2.902	5.701E4	8004
M	33	3.302	5.656E4	7485
M	34	4.102	5.590E4	6734
M	35	4.703	5.557E4	6394
S	36	5.000	5.499E4	6245
M	37	5.903	5.492E4	5720
S	38	6.310	5.396E4	5638
M	39	6.704	5.465E4	5454
M	40	8.305	5.400E4	4926
M	41	9.706	5.396E4	4549
S	42	10.000	5.273E4	4790
M	43	11.307	5.363E4	4262
S	44	15.849	5.164E4	3857
S	45	25.119	5.062E4	3535
S	46	39.811	4.979E4	3075
S	47	63.096	4.944E4	2606
S	48	100.000	4.827E4	2677
S	49	158.489	4.716E4	2857
S	50	251.189	4.659E4	3105
S	51	398.107	4.647E4	3444
S	52	0.631 K	4.376E4	5607
S	53	1.000 K	4.400E4	6935
S	54	1.585 K	4.243E4	9471
S	55	2.512 K	3.980E4	1.265E4
S	56	3.981 K	3.372E4	1.582E4
S	57	6.310 K	2.810E4	1.896E4
DS	58	10.000 K	-6777	-5410
DS	59	15.849 K	789	724.8
DS	60	25.119 K	367.9	398
DS	61	39.811 K	1880	5154
DS	62	63.096 K	306.5	2715
DS	63	100.000 K	-211.8	1428

SISTEMA EPOXI / POLIURETANO

600 HORAS

DC Potential 292 mV

Data in: A:111D.00

	Pl.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	2.001E5	8.016E5
M	2	0.0300	1.061E5	2.945E5
M	3	0.0500	8.962E4	1.845E5
M	4	0.0700	8.228E4	1.360E5
M	5	0.0900	7.805E4	1.086E5
M	6	0.1001	7.355E4	9.872E4
M	7	0.1100	7.546E4	9.068E4
M	8	0.1300	7.368E4	7.807E4
M	9	0.1500	7.218E4	6.881E4
M	10	0.1700	7.109E4	6.171E4
M	11	0.2100	6.937E4	5.135E4
M	12	0.2500	6.818E4	4.432E4
M	13	0.2900	6.727E4	3.906E4
M	14	0.3002	6.376E4	3.794E4
M	15	0.3300	6.648E4	3.512E4
M	16	0.4100	6.532E4	2.943E4
M	17	0.4700	6.469E4	2.641E4
M	18	0.5003	6.117E4	2.512E4
M	19	0.5900	6.368E4	2.214E4
M	20	0.6700	6.316E4	2.010E4
M	21	0.7004	5.971E4	1.936E4
M	22	0.8300	6.236E4	1.713E4
M	23	0.9005	5.873E4	1.626E4
M	24	0.9700	6.190E4	1.535E4
M	25	1.101	5.799E4	1.412E4
M	26	1.130	6.146E4	1.382E4
M	27	1.301	5.737E4	1.266E4
M	28	1.501	5.687E4	1.158E4
M	29	1.701	5.645E4	1.066E4
M	30	2.101	5.574E4	9475
M	31	2.501	5.536E4	8696
M	32	2.902	5.486E4	7991
M	33	3.302	5.445E4	7476
M	34	4.102	5.382E4	6757
M	35	4.703	5.347E4	6449
S	36	5.000	5.262E4	6201
M	37	5.903	5.291E4	5801
S	38	6.310	5.165E4	5461
M	39	6.704	5.262E4	5544
M	40	8.305	5.210E4	5130
M	41	9.706	5.182E4	4797
S	42	10.000	5.033E4	4847
M	43	11.307	5.158E4	4502
S	44	15.849	4.926E4	4117
S	45	25.119	4.815E4	3901
S	46	39.811	4.718E4	3733
S	47	63.096	4.636E4	3774
S	48	100.000	4.537E4	4111
S	49	158.489	4.439E4	4731
S	50	251.189	4.333E4	5772
S	51	398.107	4.176E4	7403
S	52	0.631 K	3.931E4	1.012E4
S	53	1.000 K	3.614E4	1.288E4
S	54	1.585 K	3.158E4	1.547E4
S	55	2.512 K	2.524E4	1.737E4
S	56	3.981 K	1.787E4	1.658E4
S	57	6.310 K	1.219E4	1.536E4
DS	58	10.000 K	4706	4884
DS	59	15.849 K	119.7	100.2
DS	60	25.119 K	-479.5	-781.1
DS	61	39.811 K	740	2206
DS	62	63.096 K	205.6	1832
DS	63	100.000 K	-42.99	1096

SISTEMA ACRÍLICO/ÁGUA

SEM ENVELHECIMENTO

	Pt.	Freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	2.786E5	6.920E5
M	2	0.0300	1.497E5	2.685E5
M	3	0.0500	1.265E5	1.723E5
M	4	0.0700	1.171E5	1.287E5
M	5	0.0900	1.117E5	1.040E5
M	6	0.1001	1.147E5	9.454E4
M	7	0.1100	1.081E5	8.748E4
M	8	0.1300	1.056E5	7.604E4
M	9	0.1500	1.036E5	6.753E4
M	10	0.1700	1.021E5	6.094E4
M	11	0.2100	9.983E4	5.130E4
M	12	0.2500	9.821E4	4.475E4
M	13	0.2900	9.690E4	3.982E4
M	14	0.3003	1.008E5	3.910E4
M	15	0.3300	9.586E4	3.609E4
M	16	0.4100	9.423E4	3.078E4
M	17	0.4700	9.335E4	2.795E4
M	18	0.5005	9.681E4	2.702E4
M	19	0.5900	9.195E4	2.387E4
M	20	0.6700	9.122E4	2.197E4
M	21	0.7007	9.449E4	2.186E4
M	22	0.8300	9.006E4	1.913E4
M	23	0.9009	9.312E4	1.873E4
M	24	0.9700	8.939E4	1.746E4
M	25	1.101	9.195E4	1.678E4
M	26	1.130	8.873E4	1.601E4
M	27	1.301	9.078E4	1.562E4
M	28	1.502	9.002E4	1.448E4
M	29	1.702	8.927E4	1.371E4
M	30	2.102	8.817E4	1.253E4
M	31	2.503	8.726E4	1.172E4
M	32	2.903	8.645E4	1.104E4
M	33	3.303	8.565E4	1.054E4
M	34	4.104	8.460E4	9765
M	35	4.705	8.391E4	9327
S	36	5.000	8.475E4	1.063E4
M	37	5.906	8.267E4	8591
S	38	6.310	8.380E4	1.038E4
M	39	6.707	8.213E4	8242
M	40	8.308	8.151E4	7626
M	41	9.710	8.045E4	7177
S	42	10.000	8.158E4	9764
M	43	11.311	8.000E4	6432
S	44	15.849	8.047E4	9108
S	45	25.119	7.899E4	8833
S	46	39.811	7.631E4	9016
S	47	63.096	7.521E4	9555
S	48	100.000	7.328E4	1.068E4
S	49	158.489	7.119E4	1.259E4
S	50	251.189	6.866E4	1.553E4
S	51	398.107	6.606E4	1.907E4
DS	52	0.631 K	5.105E4	2.201E4
S	53	1.000 K	4.854E4	2.816E4
S	54	1.585 K	3.776E4	3.053E4
S	55	2.512 K	2.593E4	2.926E4
S	56	3.981 K	1.553E4	2.403E4
S	57	6.310 K	9094	1.927E4
S	58	10.000 K	5681	1.320E4
DS	59	15.849 K	417.6	343
DS	60	25.119 K	2296	5697
DS	61	39.811 K	685.3	1705
DS	62	63.096 K	297.1	1529
DS	63	100.000 K	24.76	696.5

SISTEMA ACRÍLICO/ÁGUA

120 HORAS

DC Potential 248 mV

Data in: A:113.00

	Pt.	Freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	4.577E5	8.197E5
M	2	0.0300	3.482E5	3.276E5
M	3	0.0500	3.189E5	2.200E5
M	4	0.0700	3.040E5	1.710E5
M	5	0.0900	2.942E5	1.448E5
M	6	0.1001	3.042E5	1.377E5
M	7	0.1100	2.865E5	1.263E5
M	8	0.1300	2.799E5	1.135E5
M	9	0.1500	2.750E5	1.047E5
M	10	0.1700	2.713E5	9.662E4
M	11	0.2100	2.641E5	8.555E4
M	12	0.2500	2.598E5	7.918E4
M	13	0.2900	2.548E5	7.250E4
M	14	0.3003	2.659E5	7.490E4
M	15	0.3300	2.513E5	6.818E4
M	16	0.4100	2.456E5	6.194E4
M	17	0.4700	2.420E5	5.838E4
M	18	0.5005	2.510E5	6.001E4
M	19	0.5900	2.370E5	5.315E4
M	20	0.6700	2.338E5	5.054E4
M	21	0.7007	2.421E5	5.277E4
M	22	0.8300	2.291E5	4.641E4
M	23	0.9009	2.358E5	4.864E4
M	24	0.9700	2.262E5	4.420E4
M	25	1.101	2.309E5	4.560E4
M	26	1.130	2.229E5	4.187E4
M	27	1.301	2.271E5	4.323E4
M	28	1.502	2.236E5	4.153E4
M	29	1.702	2.209E5	4.020E4
M	30	2.102	2.161E5	3.792E4
M	31	2.503	2.125E5	3.626E4
M	32	2.903	2.096E5	3.481E4
M	33	3.303	2.070E5	3.370E4
M	34	4.104	2.026E5	3.176E4
M	35	4.705	2.005E5	3.080E4
S	36	5.000	1.743E5	2.749E4
M	37	5.906	1.962E5	2.916E4
S	38	6.310	1.708E5	2.607E4
M	39	6.707	1.940E5	2.819E4
M	40	8.308	1.926E5	2.666E4
M	41	9.710	1.892E5	2.439E4
S	42	10.000	1.638E5	2.497E4
M	43	11.311	1.864E5	2.379E4
S	44	15.849	1.582E5	2.348E4
S	45	25.119	1.520E5	2.424E4
S	46	39.811	1.466E5	2.582E4
S	47	63.096	1.393E5	2.871E4
S	48	100.000	1.324E5	3.586E4
S	49	158.489	1.198E5	4.351E4
S	50	251.189	1.055E5	5.101E4
S	51	398.107	8.504E4	5.532E4
S	52	0.631 K	6.378E4	5.629E4
S	53	1.000 K	4.415E4	4.883E4
S	54	1.585 K	2.714E4	3.988E4
S	55	2.512 K	1.624E4	3.096E4
S	56	3.981 K	1.004E4	2.164E4
S	57	6.310 K	6178	1.578E4
DS	58	10.000 K	3662	4856
DS	59	15.849 K	120.7	105
DS	60	25.119 K	-454	-782.8
DS	61	39.811 K	587.6	1903
DS	62	63.096 K	371.1	2107
DS	63	100.000 K	52.43	970.5

SISTEMA ACRÍLICO/ÁGUA

240 HORAS

DC Potential 301 mV

Data in: A:1111.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.858E5	5.071E5
M	2	0.0300	1.021E5	2.141E5
M	3	0.0500	8.571E4	1.361E5
M	4	0.0700	7.931E4	1.011E5
M	5	0.0900	7.548E4	8.132E4
M	6	0.1001	7.236E4	7.264E4
M	7	0.1100	7.302E4	6.836E4
M	8	0.1300	7.126E4	5.928E4
M	9	0.1500	6.988E4	5.250E4
M	10	0.1700	6.879E4	4.725E4
M	11	0.2100	6.721E4	3.974E4
M	12	0.2500	6.595E4	3.459E4
M	13	0.2900	6.510E4	3.073E4
M	14	0.3002	6.319E4	2.935E4
M	15	0.3300	6.434E4	2.782E4
M	16	0.4100	6.320E4	2.367E4
M	17	0.4700	6.257E4	2.145E4
M	18	0.5003	6.062E4	2.020E4
M	19	0.5900	6.153E4	1.833E4
M	20	0.6700	6.097E4	1.684E4
M	21	0.7004	5.908E4	1.615E4
M	22	0.8300	6.012E4	1.467E4
M	23	0.9005	5.803E4	1.397E4
M	24	0.9700	5.959E4	1.337E4
M	25	1.101	5.723E4	1.243E4
M	26	1.130	5.908E4	1.226E4
M	27	1.301	5.653E4	1.145E4
M	28	1.501	5.593E4	1.070E4
M	29	1.701	5.545E4	1.002E4
M	30	2.101	5.460E4	9217
M	31	2.501	5.406E4	8721
M	32	2.902	5.346E4	8220
M	33	3.302	5.294E4	7848
M	34	4.102	5.212E4	7367
M	35	4.703	5.167E4	7156
S	36	5.000	5.114E4	6958
M	37	5.903	5.089E4	6687
S	38	6.310	5.006E4	6427
M	39	6.704	5.045E4	6516
M	40	8.305	4.975E4	6080
M	41	9.706	4.924E4	5966
S	42	10.000	4.838E4	6044
M	43	11.307	4.882E4	5726
S	44	15.849	4.685E4	5429
S	45	25.119	4.533E4	5121
S	46	39.811	4.438E4	4699
S	47	63.096	4.336E4	4412
S	48	100.000	4.170E4	4589
S	49	158.489	4.030E4	4901
S	50	251.189	3.923E4	5518
S	51	398.107	3.823E4	6447
S	52	0.631 K	3.670E4	8513
S	53	1.000 K	3.286E4	1.068E4
S	54	1.585 K	3.008E4	1.330E4
S	55	2.512 K	2.534E4	1.541E4
S	56	3.981 K	1.877E4	1.553E4
S	57	6.310 K	1.279E4	1.441E4
DS	58	10.000 K	3986	4407
DS	59	15.849 K	106.9	103.1
DS	60	25.119 K	-469.4	-803.8
DS	61	39.811 K	736.1	2203
DS	62	63.096 K	177.7	1814
DS	63	100.000 K	-69.45	1113

SISTEMA ACRÍLICO/ÁGUA

360 HORAS

EG&G PARC M388 Software System V2.80
 DC Potential 312 mV
 Data in: A:1113.00

	Pt.	Freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.804E5	8.781E5
M	2	0.0300	7.676E4	3.250E5
M	3	0.0500	5.825E4	2.018E5
M	4	0.0700	5.117E4	1.481E5
M	5	0.0900	4.654E4	1.176E5
M	6	0.1001	4.372E4	1.064E5
M	7	0.1100	4.403E4	9.803E4
M	8	0.1300	4.230E4	8.390E4
M	9	0.1500	4.091E4	7.366E4
M	10	0.1700	3.990E4	6.574E4
M	11	0.2100	3.831E4	5.426E4
M	12	0.2500	3.725E4	4.642E4
M	13	0.2900	3.646E4	4.063E4
M	14	0.3002	3.478E4	3.944E4
M	15	0.3300	3.585E4	3.615E4
M	16	0.4100	3.496E4	2.982E4
M	17	0.4700	3.447E4	2.648E4
M	18	0.5003	3.269E4	2.510E4
M	19	0.5900	3.375E4	2.169E4
M	20	0.6700	3.341E4	1.943E4
M	21	0.7004	3.169E4	1.860E4
M	22	0.8300	3.290E4	1.617E4
M	23	0.9005	3.114E4	1.508E4
M	24	0.9700	3.259E4	1.419E4
M	25	1.101	3.068E4	1.274E4
M	26	1.130	3.235E4	1.252E4
M	27	1.301	3.032E4	1.107E4
M	28	1.501	3.004E4	9920
M	29	1.701	2.987E4	8934
M	30	2.101	2.949E4	7597
M	31	2.501	2.932E4	6693
M	32	2.902	2.906E4	5945
M	33	3.302	2.889E4	5430
M	34	4.102	2.861E4	4683
M	35	4.703	2.847E4	4278
S	36	5.000	2.798E4	4173
M	37	5.903	2.824E4	3681
S	38	6.310	2.766E4	3583
M	39	6.704	2.810E4	3419
M	40	8.305	2.790E4	2909
M	41	9.706	2.785E4	2741
S	42	10.000	2.719E4	2716
M	43	11.307	2.769E4	2465
S	44	15.849	2.657E4	2118
S	45	25.119	2.617E4	1774
S	46	39.811	2.562E4	1554
S	47	63.096	2.537E4	1380
S	48	100.000	2.474E4	1460
S	49	158.489	2.442E4	1521
S	50	251.189	2.403E4	1731
S	51	398.107	2.361E4	2220
S	52	0.631 K	2.300E4	2924
S	53	1.000 K	2.238E4	3894
S	54	1.585 K	2.120E4	5163
S	55	2.512 K	1.954E4	6858
S	56	3.981 K	1.580E4	8123
S	57	6.310 K	1.316E4	9373
DS	58	10.000 K	-1783	-1418
DS	59	15.849 K	3447	3788
DS	60	25.119 K	146.8	159.8
DS	61	39.811 K	859.7	2109
DS	62	63.096 K	276.8	1831
DS	63	100.000 K	727.9	2011

SISTEMA ACRÍLICO/ÁGUA

480 HORAS

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.952E5	7.676E5
M	2	0.0300	9.745E4	2.835E5
M	3	0.0500	8.038E4	1.784E5
M	4	0.0700	7.322E4	1.319E5
M	5	0.0900	6.896E4	1.056E5
M	6	0.1001	6.639E4	9.505E4
M	7	0.1100	6.633E4	8.855E4
M	8	0.1300	6.429E4	7.638E4
M	9	0.1500	6.296E4	6.748E4
M	10	0.1700	6.175E4	6.064E4
M	11	0.2100	5.986E4	5.068E4
M	12	0.2500	5.858E4	4.388E4
M	13	0.2900	5.754E4	3.886E4
M	14	0.3002	5.648E4	3.772E4
M	15	0.3300	5.668E4	3.500E4
M	16	0.4100	5.540E4	2.954E4
M	17	0.4700	5.467E4	2.664E4
M	18	0.5003	5.335E4	2.547E4
M	19	0.5900	5.353E4	2.252E4
M	20	0.6700	5.292E4	2.058E4
M	21	0.7004	5.173E4	1.986E4
M	22	0.8300	5.199E4	1.775E4
M	23	0.9005	5.055E4	1.700E4
M	24	0.9700	5.139E4	1.604E4
M	25	1.101	4.971E4	1.490E4
M	26	1.130	5.084E4	1.457E4
M	27	1.301	4.892E4	1.353E4
M	28	1.501	4.830E4	1.255E4
M	29	1.701	4.784E4	1.160E4
M	30	2.101	4.685E4	1.044E4
M	31	2.501	4.646E4	9734
M	32	2.902	4.575E4	8987
M	33	3.302	4.527E4	8461
M	34	4.102	4.446E4	7789
M	35	4.703	4.399E4	7427
S	36	5.000	4.353E4	7230
M	37	5.903	4.327E4	6762
S	38	6.310	4.258E4	6534
M	39	6.704	4.286E4	6496
M	40	8.305	4.209E4	5836
M	41	9.706	4.179E4	5621
S	42	10.000	4.099E4	5683
M	43	11.307	4.139E4	5286
S	44	15.849	3.979E4	4891
S	45	25.119	3.883E4	4202
S	46	39.811	3.768E4	3820
S	47	63.096	3.672E4	3419
S	48	100.000	3.568E4	3535
S	49	158.489	3.496E4	3533
S	50	251.189	3.445E4	3852
S	51	398.107	3.385E4	4777
S	52	0.631 K	3.242E4	6112
S	53	1.000 K	3.069E4	7761
S	54	1.585 K	2.843E4	9857
S	55	2.512 K	2.478E4	1.216E4
S	56	3.981 K	1.873E4	1.299E4
S	57	6.310 K	1.441E4	1.380E4
DS	58	10.000 K	4992	4656
DS	59	15.849 K	3456	4125
DS	60	25.119 K	142.9	154
DS	61	39.811 K	740.5	1970
DS	62	63.096 K	959.7	2953
DS	63	100.000 K	-114.9	35.32

SISTEMA ACRÍLICO/ÁGUA

600 HORAS

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	2.363E5	8.752E5
M	2	0.0300	1.972E5	3.093E5
M	3	0.0500	1.722E5	1.970E5
M	4	0.0700	1.630E5	1.483E5
M	5	0.0900	1.562E5	1.199E5
M	6	0.1001	1.593E5	1.104E5
M	7	0.1100	1.530E5	1.017E5
M	8	0.1300	1.506E5	8.895E4
M	9	0.1500	1.477E5	7.888E4
M	10	0.1700	1.466E5	7.192E4
M	11	0.2100	1.431E5	6.106E4
M	12	0.2500	1.412E5	5.386E4
M	13	0.2900	1.391E5	4.841E4
M	14	0.3002	1.424E5	4.793E4
M	15	0.3300	1.375E5	4.446E4
M	16	0.4100	1.348E5	3.860E4
M	17	0.4700	1.336E5	3.520E4
M	18	0.5003	1.366E5	3.438E4
M	19	0.5900	1.317E5	3.078E4
M	20	0.6700	1.302E5	2.835E4
M	21	0.7004	1.331E5	2.827E4
M	22	0.8300	1.283E5	2.527E4
M	23	0.9005	1.306E5	2.473E4
M	24	0.9700	1.271E5	2.314E4
M	25	1.101	1.287E5	2.232E4
M	26	1.130	1.264E5	2.152E4
M	27	1.301	1.273E5	2.047E4
M	28	1.501	1.260E5	1.926E4
M	29	1.701	1.250E5	1.818E4
M	30	2.101	1.232E5	1.657E4
M	31	2.501	1.220E5	1.531E4
M	32	2.902	1.209E5	1.440E4
M	33	3.302	1.198E5	1.358E4
M	34	4.102	1.182E5	1.235E4
M	35	4.703	1.175E5	1.160E4
S	36	5.000	1.156E5	1.326E4
M	37	5.903	1.161E5	1.039E4
S	38	6.310	1.143E5	1.254E4
M	39	6.704	1.154E5	9704
M	40	8.305	1.135E5	8681
M	41	9.706	1.136E5	8067
S	42	10.000	1.122E5	1.147E4
M	43	11.307	1.129E5	6648
S	44	15.849	1.098E5	1.054E4
S	45	25.119	1.055E5	1.057E4
S	46	39.811	1.046E5	1.056E4
S	47	63.096	1.040E5	1.157E4
S	48	100.000	1.001E5	1.374E4
S	49	158.489	9.767E4	1.732E4
S	50	251.189	9.127E4	2.345E4
S	51	398.107	8.546E4	3.077E4
DS	52	0.631 K	3.984E4	2.429E4
DS	53	1.000 K	4.314E4	3.438E4
DS	54	1.585 K	3.361E4	3.770E4
S	55	2.512 K	2.221E4	3.641E4
DS	56	3.981 K	1.505E4	2.745E4
DS	57	6.310 K	3359	1.493E4
DS	58	10.000 K	8560	1779
DS	59	15.849 K	-2229	961.9
DS	60	25.119 K	-254.6	276.1
DS	61	39.811 K	-1096	1649
DS	62	63.096 K	-985.8	697.1
DS	63	100.000 K	256.1	1653

SISTEMA EPOXI/ALUMÍNIO

SEM ENVELHECIMENTO

DC Potential 291 mV

Data in: A:1116M.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	2.035E5	8.755E5
M	2	0.0300	8.843E4	3.177E5
M	3	0.0500	6.881E4	1.986E5
M	4	0.0700	6.064E4	1.460E5
M	5	0.0900	5.638E4	1.157E5
M	6	0.1001	5.403E4	1.039E5
M	7	0.1100	5.374E4	9.627E4
M	8	0.1300	5.201E4	8.223E4
M	9	0.1500	5.077E4	7.227E4
M	10	0.1700	4.974E4	6.442E4
M	11	0.2100	4.829E4	5.300E4
M	12	0.2500	4.724E4	4.522E4
M	13	0.2900	4.656E4	3.943E4
M	14	0.3002	4.541E4	3.834E4
M	15	0.3300	4.600E4	3.506E4
M	16	0.4100	4.518E4	2.874E4
M	17	0.4700	4.481E4	2.542E4
M	18	0.5003	4.349E4	2.425E4
M	19	0.5900	4.417E4	2.067E4
M	20	0.6700	4.389E4	1.844E4
M	21	0.7004	4.264E4	1.785E4
M	22	0.8300	4.351E4	1.517E4
M	23	0.9005	4.211E4	1.441E4
M	24	0.9700	4.331E4	1.324E4
M	25	1.101	4.176E4	1.209E4
M	26	1.130	4.316E4	1.154E4
M	27	1.301	4.143E4	1.050E4
M	28	1.501	4.119E4	9428
M	29	1.701	4.106E4	8284
M	30	2.101	4.066E4	7031
M	31	2.501	4.073E4	6218
M	32	2.902	4.044E4	5426
M	33	3.302	4.028E4	4920
M	34	4.102	4.007E4	4174
M	35	4.703	3.998E4	3882
S	36	5.000	3.949E4	3736
M	37	5.903	3.982E4	3262
S	38	6.310	3.906E4	3252
M	39	6.704	3.975E4	2996
M	40	8.305	3.958E4	2595
M	41	9.706	3.953E4	2417
S	42	10.000	3.818E4	2487
M	43	11.307	3.945E4	2048
S	44	15.849	3.815E4	1903
S	45	25.119	3.780E4	1703
S	46	39.811	3.784E4	1348
S	47	63.096	3.801E4	1073
S	48	100.000	3.695E4	1121
S	49	158.489	3.631E4	1199
S	50	251.189	3.576E4	1269
S	51	398.107	3.585E4	1299
S	52	0.631 K	3.359E4	3300
S	53	1.000 K	3.490E4	3247
S	54	1.585 K	3.456E4	4296
S	55	2.512 K	3.265E4	5973
DS	56	3.981 K	1.701E4	7643
DS	57	6.310 K	1.572E4	7783
DS	58	10.000 K	1.301E4	6893
DS	59	15.849 K	5380	3481
DS	60	25.119 K	324.7	339.9
DS	61	39.811 K	-4931	-5952
DS	62	63.096 K	204.8	613.4
DS	63	100.000 K	1879	7123

SISTEMA EPOXI/ALUMÍNIO

120 HORAS

DC Potential 268 mV

Data in: A:1119M.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.775E5	8.553E5
M	2	0.0300	5.950E4	3.159E5
M	3	0.0500	3.970E4	1.939E5
M	4	0.0700	3.148E4	1.431E5
M	5	0.0900	2.684E4	1.137E5
M	6	0.1001	2.508E4	1.027E5
M	7	0.1100	2.357E4	9.450E4
M	8	0.1300	2.223E4	8.091E4
M	9	0.1500	2.094E4	7.075E4
M	10	0.1700	2.008E4	6.306E4
M	11	0.2100	1.858E4	5.188E4
M	12	0.2500	1.757E4	4.418E4
M	13	0.2900	1.679E4	3.859E4
M	14	0.3002	1.631E4	3.726E4
M	15	0.3300	1.634E4	3.418E4
M	16	0.4100	1.562E4	2.804E4
M	17	0.4700	1.518E4	2.474E4
M	18	0.5003	1.460E4	2.325E4
M	19	0.5900	1.467E4	2.009E4
M	20	0.6700	1.443E4	1.786E4
M	21	0.7004	1.391E4	1.706E4
M	22	0.8300	1.403E4	1.468E4
M	23	0.9005	1.344E4	1.360E4
M	24	0.9700	1.381E4	1.276E4
M	25	1.101	1.315E4	1.134E4
M	26	1.130	1.363E4	1.114E4
M	27	1.301	1.294E4	9731
M	28	1.501	1.279E4	8558
M	29	1.701	1.267E4	7647
M	30	2.101	1.247E4	6340
M	31	2.501	1.234E4	5447
M	32	2.902	1.224E4	4773
M	33	3.302	1.216E4	4265
M	34	4.102	1.204E4	3542
M	35	4.703	1.198E4	3154
S	36	5.000	1.188E4	3050
M	37	5.903	1.189E4	2597
S	38	6.310	1.171E4	2495
M	39	6.704	1.183E4	2334
M	40	8.305	1.177E4	1941
M	41	9.706	1.173E4	1713
S	42	10.000	1.156E4	1734
M	43	11.307	1.170E4	1501
S	44	15.849	1.141E4	1198
S	45	25.119	1.081E4	1004
S	46	39.811	1.089E4	735.4
S	47	63.096	1.092E4	509.7
DS	48	100.000	1.064E4	534.5
S	49	158.489	1.082E4	412.5
S	50	251.189	1.073E4	429.6
S	51	398.107	1.053E4	609.2
S	52	0.631 K	1.041E4	797.2
S	53	1.000 K	1.024E4	1108
S	54	1.585 K	9987	1560
S	55	2.512 K	9544	2230
S	56	3.981 K	8890	3200
S	57	6.310 K	7323	3810
DS	58	10.000 K	1619	1425
DS	59	15.849 K	2685	3071
DS	60	25.119 K	113.9	128.7
DS	61	39.811 K	1017	2434
DS	62	63.096 K	-156.3	1062
DS	63	100.000 K	-837.1	1128

SISTEMA EPOXI/ALUMÍNIO

240 HORAS

DC Potential 304 mV

Data in: A:11111.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	2.262E5	7.861E5
M	2	0.0300	9.602E4	2.926E5
M	3	0.0500	7.472E4	1.851E5
M	4	0.0700	6.610E4	1.366E5
M	5	0.0900	6.132E4	1.089E5
M	6	0.1001	5.852E4	9.772E4
M	7	0.1100	5.840E4	9.099E4
M	8	0.1300	5.625E4	7.834E4
M	9	0.1500	5.466E4	6.900E4
M	10	0.1700	5.349E4	6.180E4
M	11	0.2100	5.180E4	5.132E4
M	12	0.2500	5.052E4	4.411E4
M	13	0.2900	4.956E4	3.879E4
M	14	0.3002	4.829E4	3.745E4
M	15	0.3300	4.885E4	3.473E4
M	16	0.4100	4.774E4	2.891E4
M	17	0.4700	4.716E4	2.584E4
M	18	0.5003	4.575E4	2.450E4
M	19	0.5900	4.624E4	2.143E4
M	20	0.6700	4.578E4	1.935E4
M	21	0.7004	4.444E4	1.853E4
M	22	0.8300	4.510E4	1.632E4
M	23	0.9005	4.359E4	1.547E4
M	24	0.9700	4.469E4	1.450E4
M	25	1.101	4.297E4	1.324E4
M	26	1.130	4.433E4	1.292E4
M	27	1.301	4.244E4	1.175E4
M	28	1.501	4.203E4	1.070E4
M	29	1.701	4.171E4	9698
M	30	2.101	4.107E4	8528
M	31	2.501	4.089E4	7706
M	32	2.902	4.043E4	6932
M	33	3.302	4.017E4	6463
M	34	4.102	3.966E4	5730
M	35	4.703	3.941E4	5401
S	36	5.000	3.902E4	5253
M	37	5.903	3.902E4	4817
S	38	6.310	3.842E4	4666
M	39	6.704	3.877E4	4503
M	40	8.305	3.838E4	4076
M	41	9.706	3.823E4	3877
S	42	10.000	3.744E4	3959
M	43	11.307	3.805E4	3560
S	44	15.849	3.676E4	3286
S	45	25.119	3.572E4	3155
S	46	39.811	3.512E4	3019
S	47	63.096	3.494E4	3130
DS	48	100.000	3.359E4	3651
DS	49	158.489	3.224E4	4687
S	50	251.189	3.153E4	5851
S	51	398.107	3.057E4	7573
S	52	0.631 K	2.796E4	9943
S	53	1.000 K	2.337E4	1.237E4
S	54	1.585 K	1.836E4	1.401E4
S	55	2.512 K	1.267E4	1.436E4
S	56	3.981 K	7464	1.189E4
S	57	6.310 K	4062	8978
S	58	10.000 K	2194	6198
DS	59	15.849 K	146.5	129.3
DS	60	25.119 K	652.9	1481
DS	61	39.811 K	189.7	656.3
DS	62	63.096 K	265.1	1160
DS	63	100.000 K	-9.602	0.4014

SISTEMA EPOXI/ALUMÍNIO

360 HORAS

EG&G PARC M388 Software System V2.80
 DC Potential 413 mV
 Data in: A:11115M.00

	Pt.	Freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.570E5	6.650E5
M	2	0.0300	9.050E4	2.532E5
M	3	0.0500	6.863E4	1.600E5
M	4	0.0700	6.130E4	1.190E5
M	5	0.0900	5.585E4	9.552E4
M	6	0.1001	5.673E4	8.811E4
M	7	0.1100	5.311E4	8.047E4
M	8	0.1300	5.098E4	6.914E4
M	9	0.1500	4.917E4	6.117E4
M	10	0.1700	4.820E4	5.508E4
M	11	0.2100	4.624E4	4.583E4
M	12	0.2500	4.499E4	3.970E4
M	13	0.2900	4.401E4	3.502E4
M	14	0.3002	4.591E4	3.472E4
M	15	0.3300	4.320E4	3.144E4
M	16	0.4100	4.203E4	2.632E4
M	17	0.4700	4.138E4	2.358E4
M	18	0.5003	4.319E4	2.297E4
M	19	0.5900	4.048E4	1.969E4
M	20	0.6700	3.998E4	1.781E4
M	21	0.7004	4.180E4	1.785E4
M	22	0.8300	3.922E4	1.509E4
M	23	0.9005	4.083E4	1.457E4
M	24	0.9700	3.878E4	1.344E4
M	25	1.101	4.024E4	1.252E4
M	26	1.130	3.841E4	1.203E4
M	27	1.301	3.976E4	1.141E4
M	28	1.501	3.930E4	1.039E4
M	29	1.701	3.894E4	9573
M	30	2.101	3.837E4	8086
M	31	2.501	3.779E4	7372
M	32	2.902	3.756E4	6851
M	33	3.302	3.730E4	6119
M	34	4.102	3.691E4	5606
M	35	4.703	3.661E4	5182
S	36	5.000	3.816E4	5363
M	37	5.903	3.600E4	4478
S	38	6.310	3.785E4	4802
M	39	6.704	3.580E4	4364
M	40	8.305	3.486E4	2627
M	41	9.706	3.630E4	3298
S	42	10.000	3.717E4	3956
M	43	11.307	3.531E4	3629
S	44	15.849	3.666E4	3404
S	45	25.119	3.609E4	3056
S	46	39.811	3.582E4	2826
S	47	63.096	3.568E4	2753
S	48	100.000	3.497E4	3132
S	49	158.489	3.444E4	3579
S	50	251.189	3.409E4	4890
S	51	398.107	3.204E4	6323
S	52	0.631 K	3.146E4	8866
S	53	1.000 K	2.878E4	1.160E4
S	54	1.585 K	2.432E4	1.414E4
S	55	2.512 K	1.826E4	1.568E4
DS	56	3.981 K	8773	9338
S	57	6.310 K	6727	1.200E4
DS	58	10.000 K	3049	4427
DS	59	15.849 K	96.71	83.26
DS	60	25.119 K	1178	3708
DS	61	39.811 K	207.4	581.2
DS	62	63.096 K	360.4	1763
DS	63	100.000 K	-74.04	-1.838

SISTEMA EPOXI/ALUMÍNIO

480 HORAS

EG&G PARC M388 Software System V2.80
 DC Potential: 254 mV
 Data in: A:11118.00

	Pt.	Freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.243E5	5.785E5
M	2	0.0300	3.456E4	2.143E5
M	3	0.0500	1.878E4	1.341E5
M	4	0.0700	1.368E4	9.831E4
M	5	0.0900	1.037E4	7.813E4
M	6	0.1001	8946	7.123E4
M	7	0.1100	8076	6.480E4
M	8	0.1300	6959	5.543E4
M	9	0.1500	6105	4.859E4
M	10	0.1700	5394	4.327E4
M	11	0.2100	4344	3.559E4
M	12	0.2500	3655	3.027E4
M	13	0.2900	3150	2.636E4
M	14	0.3002	3075	2.542E4
M	15	0.3300	2818	2.336E4
M	16	0.4100	2319	1.911E4
M	17	0.4700	2039	1.685E4
M	18	0.5003	1786	1.562E4
M	19	0.5900	1674	1.364E4
M	20	0.6700	1500	1.212E4
M	21	0.7004	1382	1.148E4
M	22	0.8300	1255	9944
M	23	0.9005	1104	9088
M	24	0.9700	1108	8621
M	25	1.101	881.8	7548
M	26	1.130	982.9	7500
M	27	1.301	781	6435
M	28	1.501	693.6	5633
M	29	1.701	632.3	5016
M	30	2.101	526.7	4123
M	31	2.501	461.2	3506
M	32	2.902	406.3	3052
M	33	3.302	377.4	2702
M	34	4.102	325.3	2211
M	35	4.703	293.7	1947
S	36	5.000	277.1	1859
M	37	5.903	255.5	1576
S	38	6.310	248.8	1480
M	39	6.704	237	1401
M	40	8.305	210.7	1149
M	41	9.706	194.9	995.2
S	42	10.000	192.6	963
M	43	11.307	181	865.9
S	44	15.849	153.1	629.5
S	45	25.119	131.2	418.6
S	46	39.811	112.6	274
S	47	63.096	100.7	181.2
S	48	100.000	91.31	121.1
S	49	158.489	83.25	82.37
S	50	251.189	76.12	58.14
S	51	398.107	70	41.82
S	52	0.631 K	64.91	30.06
S	53	1.000 K	60.97	21.53
S	54	1.585 K	58.08	15.26
S	55	2.512 K	56.57	10.59
S	56	3.981 K	55.23	7.197
S	57	6.310 K	54.38	4.799
S	58	10.000 K	53.4	3.082
S	59	15.849 K	53.15	2.642
S	60	25.119 K	52.4	2.564
S	61	39.811 K	52.13	2.254
S	62	63.096 K	52.18	1.306
DS	63	100.000 K	56.39	4.815

SISTEMA EPOXI/ALUMÍNIO

600 HORAS

LG&G PARC M388 Software System V2.80
 DC Potential 271 mV
 Data in: A:IV3.00

	Pt.	Freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	2.015E5	6.763E5
M	2	0.0300	1.277E5	2.512E5
M	3	0.0500	1.127E5	1.595E5
M	4	0.0700	1.065E5	1.189E5
M	5	0.0900	1.023E5	9.592E4
M	6	0.1001	9.883E4	8.774E4
M	7	0.1100	9.927E4	8.103E4
M	8	0.1300	9.732E4	7.056E4
M	9	0.1500	9.559E4	6.291E4
M	10	0.1700	9.435E4	5.696E4
M	11	0.2100	9.214E4	4.832E4
M	12	0.2500	9.049E4	4.253E4
M	13	0.2900	8.918E4	3.810E4
M	14	0.3002	8.725E4	3.699E4
M	15	0.3300	8.808E4	3.480E4
M	16	0.4100	8.635E4	3.001E4
M	17	0.4700	8.535E4	2.745E4
M	18	0.5003	8.330E4	2.622E4
M	19	0.5900	8.370E4	2.381E4
M	20	0.6700	8.283E4	2.210E4
M	21	0.7004	8.088E4	2.141E4
M	22	0.8300	8.145E4	1.949E4
M	23	0.9005	7.912E4	1.862E4
M	24	0.9700	8.057E4	1.794E4
M	25	1.101	7.782E4	1.677E4
M	26	1.130	7.972E4	1.661E4
M	27	1.301	7.678E4	1.544E4
M	28	1.501	7.589E4	1.443E4
M	29	1.701	7.513E4	1.365E4
M	30	2.101	7.383E4	1.247E4
M	31	2.501	7.286E4	1.157E4
M	32	2.902	7.201E4	1.085E4
M	33	3.302	7.132E4	1.033E4
M	34	4.102	7.010E4	9434
M	35	4.703	6.944E4	8921
S	36	5.000	6.781E4	9637
M	37	5.903	6.830E4	7972
S	38	6.310	6.622E4	8936
M	39	6.704	6.772E4	7625
M	40	8.305	6.627E4	6942
M	41	9.706	6.598E4	5987
S	42	10.000	6.405E4	7992
M	43	11.307	6.572E4	5412
S	44	15.849	6.135E4	7127
S	45	25.119	5.918E4	6554
S	46	39.811	5.919E4	5670
S	47	63.096	5.830E4	5561
S	48	100.000	5.638E4	5598
S	49	158.489	5.468E4	6192
S	50	251.189	5.336E4	7203
S	51	398.107	5.164E4	9027
S	52	0.631 K	4.773E4	1.196E4
S	53	1.000 K	4.415E4	1.498E4
S	54	1.585 K	3.915E4	1.842E4
S	55	2.512 K	3.013E4	2.018E4
S	56	3.981 K	2.241E4	2.109E4
DS	57	6.310 K	1.317E4	1.625E4
DS	58	10.000 K	4249	4858
DS	59	15.849 K	3457	4665
DS	60	25.119 K	173	205.5
DS	61	39.811 K	811.9	2720
DS	62	63.096 K	91.9	2008
DS	63	100.000 K	-135.6	1150

SISTEMA ALQUÍDICO

SEM ENVELHECIMENTO

EG&G PARC M388 Software System V2.80
 DC Potential 241 mV
 Data in: A:IV4.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	2.141E5	6.543E5
M	2	0.0300	1.280E5	2.458E5
M	3	0.0500	1.110E5	1.562E5
M	4	0.0700	1.042E5	1.164E5
M	5	0.0900	1.001E5	9.397E4
M	6	0.1001	1.067E5	8.561E4
M	7	0.1100	9.699E4	7.884E4
M	8	0.1300	9.486E4	6.866E4
M	9	0.1500	9.340E4	6.085E4
M	10	0.1700	9.206E4	5.493E4
M	11	0.2100	9.010E4	4.636E4
M	12	0.2500	8.865E4	4.049E4
M	13	0.2900	8.745E4	3.613E4
M	14	0.3003	9.568E4	3.609E4
M	15	0.3300	8.644E4	3.269E4
M	16	0.4100	8.501E4	2.792E4
M	17	0.4700	8.418E4	2.535E4
M	18	0.5005	9.190E4	2.544E4
M	19	0.5900	8.291E4	2.168E4
M	20	0.6700	8.220E4	1.995E4
M	21	0.7007	8.972E4	2.042E4
M	22	0.8300	8.110E4	1.736E4
M	23	0.9009	8.816E4	1.760E4
M	24	0.9700	8.047E4	1.580E4
M	25	1.101	8.698E4	1.575E4
M	26	1.130	7.987E4	1.446E4
M	27	1.301	8.599E4	1.449E4
M	28	1.502	8.520E4	1.354E4
M	29	1.702	8.458E4	1.272E4
M	30	2.102	8.341E4	1.158E4
M	31	2.503	8.257E4	1.075E4
M	32	2.903	8.183E4	1.010E4
M	33	3.303	8.118E4	9533
M	34	4.104	8.013E4	8729
M	35	4.705	7.953E4	8238
S	36	5.000	8.308E4	9565
M	37	5.906	7.851E4	7511
S	38	6.310	8.264E4	9166
M	39	6.707	7.797E4	6999
M	40	8.308	7.722E4	6688
M	41	9.710	7.682E4	5847
S	42	10.000	8.144E4	8475
M	43	11.311	7.608E4	5070
S	44	15.849	8.031E4	7617
S	45	25.119	7.918E4	7547
S	46	39.811	7.837E4	7402
S	47	63.096	7.896E4	8029
S	48	100.000	7.806E4	8497
S	49	158.489	7.734E4	1.011E4
S	50	251.189	7.467E4	1.304E4
S	51	398.107	7.297E4	1.697E4
DS	52	0.631 K	6.851E4	2.387E4
S	53	1.000 K	6.150E4	3.050E4
S	54	1.585 K	4.934E4	3.425E4
S	55	2.512 K	3.405E4	3.638E4
DS	56	3.981 K	1.742E4	2.333E4
S	57	6.310 K	1.080E4	2.390E4
DS	58	10.000 K	4428	6276
DS	59	15.849 K	124	106
DS	60	25.119 K	481.2	602.1
DS	61	39.811 K	652.7	2249
DS	62	63.096 K	228.6	2932
DS	63	100.000 K	-26.45	1151

SISTEMA ALQUÍDICO

120 HORAS

EG&G PARC M388 Software System V2.80
 DC Potential 351 mV
 Data in: A:IV9.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.210E5	7.417E5
M	2	0.0300	5.451E4	2.696E5
M	3	0.0500	4.409E4	1.653E5
M	4	0.0700	3.858E4	1.211E5
M	5	0.0900	3.476E4	9.634E4
M	6	0.1001	3.357E4	8.692E4
M	7	0.1100	3.296E4	7.984E4
M	8	0.1300	3.190E4	6.827E4
M	9	0.1500	3.087E4	5.987E4
M	10	0.1700	3.032E4	5.336E4
M	11	0.2100	2.918E4	4.385E4
M	12	0.2500	2.840E4	3.751E4
M	13	0.2900	2.787E4	3.277E4
M	14	0.3003	2.752E4	3.170E4
M	15	0.3300	2.745E4	2.906E4
M	16	0.4100	2.684E4	2.394E4
M	17	0.4700	2.649E4	2.123E4
M	18	0.5005	2.597E4	2.006E4
M	19	0.5900	2.602E4	1.735E4
M	20	0.6700	2.575E4	1.546E4
M	21	0.7007	2.530E4	1.486E4
M	22	0.8300	2.540E4	1.278E4
M	23	0.9009	2.485E4	1.202E4
M	24	0.9700	2.518E4	1.122E4
M	25	1.101	2.455E4	1.013E4
M	26	1.130	2.502E4	9875
M	27	1.301	2.428E4	8780
M	28	1.502	2.409E4	7841
M	29	1.702	2.393E4	7038
M	30	2.102	2.365E4	5960
M	31	2.503	2.353E4	5268
M	32	2.903	2.336E4	4665
M	33	3.303	2.323E4	4258
M	34	4.104	2.303E4	3644
M	35	4.705	2.289E4	3331
S	36	5.000	2.279E4	3269
M	37	5.906	2.274E4	2856
S	38	6.310	2.273E4	2777
M	39	6.707	2.264E4	2619
M	40	8.308	2.249E4	2293
M	41	9.710	2.244E4	2100
S	42	10.000	2.235E4	2147
M	43	11.311	2.235E4	1895
S	44	15.849	2.196E4	1720
S	45	25.119	2.166E4	1408
S	46	39.811	2.133E4	1209
S	47	63.096	2.120E4	1021
S	48	100.000	2.078E4	1109
S	49	158.489	2.057E4	1133
S	50	251.189	2.032E4	1284
S	51	398.107	2.016E4	1541
S	52	0.631 K	1.989E4	2013
S	53	1.000 K	1.950E4	2765
S	54	1.585 K	1.885E4	3879
S	55	2.512 K	1.767E4	5348
S	56	3.981 K	1.553E4	6793
DS	57	6.310 K	1.258E4	8300
S	58	10.000 K	8813	8222
DS	59	15.849 K	3210	3511
DS	60	25.119 K	125.7	128.1
DS	61	39.811 K	839.2	1851
DS	62	63.096 K	324.8	1595
DS	63	100.000 K	75.68	1013

SISTEMA ALQUÍDICO

240 HORAS

DC Potential 271 mV

Data in: A:IV12.00

	Pt.	freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.720E5	6.194E5
M	2	0.0300	6.942E4	2.322E5
M	3	0.0500	5.335E4	1.454E5
M	4	0.0700	4.583E4	1.076E5
M	5	0.0900	4.128E4	8.616E4
M	6	0.1001	3.998E4	7.671E4
M	7	0.1100	3.881E4	7.178E4
M	8	0.1300	3.723E4	6.166E4
M	9	0.1500	3.622E4	5.420E4
M	10	0.1700	3.540E4	4.835E4
M	11	0.2100	3.403E4	3.993E4
M	12	0.2500	3.306E4	3.431E4
M	13	0.2900	3.246E4	3.008E4
M	14	0.3003	3.200E4	2.887E4
M	15	0.3300	3.195E4	2.676E4
M	16	0.4100	3.120E4	2.214E4
M	17	0.4700	3.083E4	1.972E4
M	18	0.5005	3.024E4	1.851E4
M	19	0.5900	3.027E4	1.615E4
M	20	0.6700	2.996E4	1.445E4
M	21	0.7007	2.941E4	1.381E4
M	22	0.8300	2.955E4	1.199E4
M	23	0.9009	2.888E4	1.124E4
M	24	0.9700	2.933E4	1.056E4
M	25	1.101	2.852E4	9504
M	26	1.130	2.913E4	9341
M	27	1.301	2.822E4	8308
M	28	1.502	2.799E4	7458
M	29	1.702	2.784E4	6713
M	30	2.102	2.751E4	5720
M	31	2.503	2.740E4	5081
M	32	2.903	2.717E4	4527
M	33	3.303	2.706E4	4132
M	34	4.104	2.682E4	3560
M	35	4.705	2.670E4	3284
S	36	5.000	2.649E4	3180
M	37	5.906	2.651E4	2826
S	38	6.310	2.630E4	2736
M	39	6.707	2.643E4	2619
M	40	8.308	2.629E4	2300
M	41	9.710	2.617E4	2098
S	42	10.000	2.594E4	2195
M	43	11.311	2.611E4	1917
S	44	15.849	2.554E4	1766
S	45	25.119	2.520E4	1524
S	46	39.811	2.461E4	1455
S	47	63.096	2.443E4	1358
S	48	100.000	2.425E4	1323
S	49	158.489	2.398E4	1445
S	50	251.189	2.367E4	1759
S	51	398.107	2.337E4	2156
S	52	0.631 K	2.266E4	3002
S	53	1.000 K	2.197E4	4171
S	54	1.585 K	2.107E4	5578
S	55	2.512 K	1.925E4	7357
DS	56	3.981 K	1.109E4	7095
DS	57	6.310 K	8882	7571
DS	58	10.000 K	3958	4094
DS	59	15.849 K	1103	-858.7
DS	60	25.119 K	103.8	152
DS	61	39.811 K	682.9	2077
DS	62	63.096 K	180.1	1690
DS	63	100.000 K	-13.03	1041

SISTEMA ALQUÍDICO

360 HORAS

	Pt.	Freq.	Z'	-Z''
M	1	0.0100	1.499E5	6.013E5
M	2	0.0300	7.129E4	2.239E5
M	3	0.0500	5.743E4	1.403E5
M	4	0.0700	5.193E4	1.035E5
M	5	0.0900	4.864E4	8.243E4
M	6	0.1001	4.740E4	7.434E4
M	7	0.1100	4.663E4	6.868E4
M	8	0.1300	4.526E4	5.915E4
M	9	0.1500	4.414E4	5.201E4
M	10	0.1700	4.335E4	4.653E4
M	11	0.2100	4.211E4	3.857E4
M	12	0.2500	4.125E4	3.310E4
M	13	0.2900	4.062E4	2.908E4
M	14	0.3002	4.021E4	2.808E4
M	15	0.3300	4.009E4	2.601E4
M	16	0.4100	3.934E4	2.160E4
M	17	0.4700	3.894E4	1.927E4
M	18	0.5003	3.836E4	1.826E4
M	19	0.5900	3.831E4	1.597E4
M	20	0.6700	3.800E4	1.438E4
M	21	0.7004	3.746E4	1.383E4
M	22	0.8300	3.755E4	1.212E4
M	23	0.9005	3.690E4	1.142E4
M	24	0.9700	3.728E4	1.076E4
M	25	1.101	3.648E4	9829
M	26	1.130	3.705E4	9597
M	27	1.301	3.608E4	8685
M	28	1.501	3.582E4	7926
M	29	1.701	3.560E4	7191
M	30	2.101	3.518E4	6294
M	31	2.501	3.499E4	5702
M	32	2.902	3.467E4	5166
M	33	3.302	3.447E4	4805
M	34	4.102	3.411E4	4288
M	35	4.703	3.392E4	4063
S	36	5.000	3.362E4	3993
M	37	5.903	3.363E4	3636
S	38	6.310	3.327E4	3571
M	39	6.704	3.345E4	3413
M	40	8.305	3.321E4	3187
M	41	9.706	3.294E4	2896
S	42	10.000	3.287E4	2953
M	43	11.307	3.285E4	2677
S	44	15.849	3.224E4	2387
S	45	25.119	3.137E4	2285
S	46	39.811	3.058E4	2144
S	47	63.096	3.059E4	1880
S	48	100.000	2.995E4	1891
S	49	158.489	2.921E4	2153
S	50	251.189	2.898E4	2367
S	51	398.107	2.853E4	2938
S	52	0.631 K	2.793E4	3819
S	53	1.000 K	2.726E4	5193
S	54	1.585 K	2.609E4	6997
S	55	2.512 K	2.381E4	9303
DS	56	3.981 K	1.253E4	8292
S	57	6.310 K	1.451E4	1.264E4
DS	58	10.000 K	4371	4454
DS	59	15.849 K	395.6	347.7
DS	60	25.119 K	3196	5793
DS	61	39.811 K	785.9	2115
DS	62	63.096 K	217.3	1861
S	63	100.000 K	581.7	1958

SISTEMA ALQUÍDICO

480 HORAS

EG&G PARC M388 Software System V2.80
 DC Potential 320 mV
 Data in: A:IV18.00

	Pt.	freq.	Z"	-Z"
M	1	0.0100	1.706E5	5.922E5
M	2	0.0300	7.877E4	2.189E5
M	3	0.0500	6.385E4	1.375E5
M	4	0.0700	5.779E4	1.016E5
M	5	0.0900	5.405E4	8.108E4
M	6	0.1001	5.310E4	7.310E4
M	7	0.1100	5.191E4	6.775E4
M	8	0.1300	5.044E4	5.832E4
M	9	0.1500	4.934E4	5.138E4
M	10	0.1700	4.842E4	4.602E4
M	11	0.2100	4.709E4	3.823E4
M	12	0.2500	4.620E4	3.290E4
M	13	0.2900	4.552E4	2.894E4
M	14	0.3002	4.532E4	2.806E4
M	15	0.3300	4.496E4	2.592E4
M	16	0.4100	4.413E4	2.167E4
M	17	0.4700	4.371E4	1.938E4
M	18	0.5003	4.344E4	1.845E4
M	19	0.5900	4.302E4	1.616E4
M	20	0.6700	4.267E4	1.462E4
M	21	0.7004	4.241E4	1.408E4
M	22	0.8300	4.216E4	1.238E4
M	23	0.9005	4.173E4	1.172E4
M	24	0.9700	4.184E4	1.105E4
M	25	1.101	4.123E4	1.016E4
M	26	1.130	4.157E4	9931
M	27	1.301	4.080E4	9061
M	28	1.501	4.052E4	8329
M	29	1.701	4.025E4	7603
M	30	2.101	3.972E4	6770
M	31	2.501	3.949E4	6158
M	32	2.902	3.913E4	5660
M	33	3.302	3.885E4	5251
M	34	4.102	3.837E4	4760
M	35	4.703	3.822E4	4524
S	36	5.000	3.790E4	4369
M	37	5.903	3.783E4	4105
S	38	6.310	3.730E4	4024
M	39	6.704	3.757E4	3827
M	40	8.305	3.739E4	3718
M	41	9.706	3.706E4	3251
S	42	10.000	3.651E4	3393
M	43	11.307	3.688E4	3091
S	44	15.849	3.612E4	2729
S	45	25.119	3.522E4	2601
S	46	39.811	3.424E4	2411
S	47	63.096	3.417E4	2029
S	48	100.000	3.363E4	2195
DS	49	158.489	3.241E4	2513
S	50	251.189	3.233E4	2821
S	51	398.107	3.176E4	3371
S	52	0.631 K	3.100E4	4294
S	53	1.000 K	3.007E4	5752
S	54	1.585 K	2.894E4	7604
S	55	2.512 K	2.641E4	1.002E4
S	56	3.981 K	2.156E4	1.211E4
S	57	6.310 K	1.684E4	1.371E4
DS	58	10.000 K	4179	-2871
DS	59	15.849 K	697.1	655.9
DS	60	25.119 K	356.3	400.1
DS	61	39.811 K	1490	5116
DS	62	63.096 K	158.6	2050
DS	63	100.000 K	233.1	1893

SISTEMA ALQUÍDICO

600 HORAS

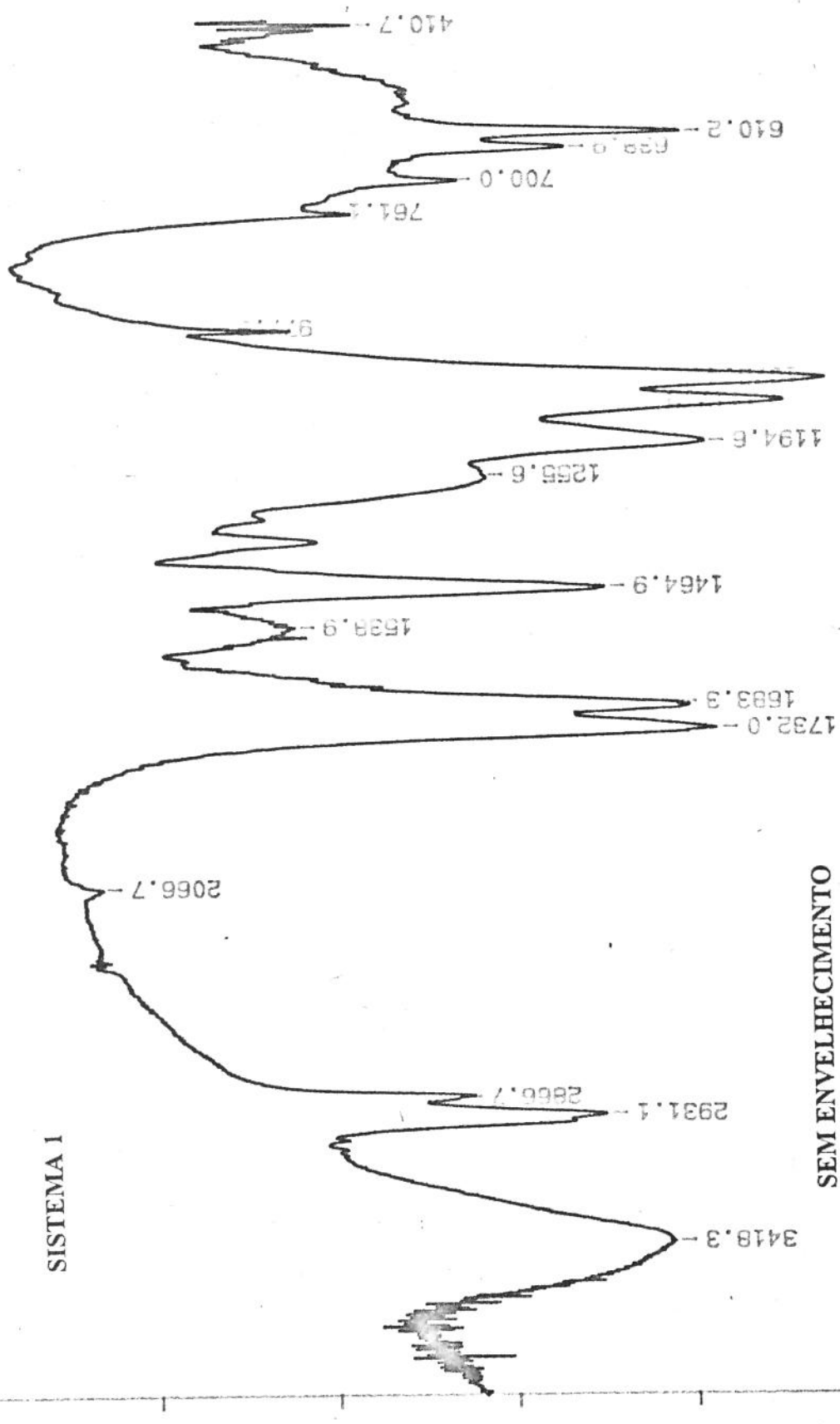
ANEXO 3

ESPECTROS DE INFRAVERMELHO E DE REFLECTÂNCIA

INFRAVERMELHO

SISTEMA I

53.73
%T



SEM ENVELHECIMENTO

19.02

cm⁻¹

1000

1500

2000

2500

3000

3500

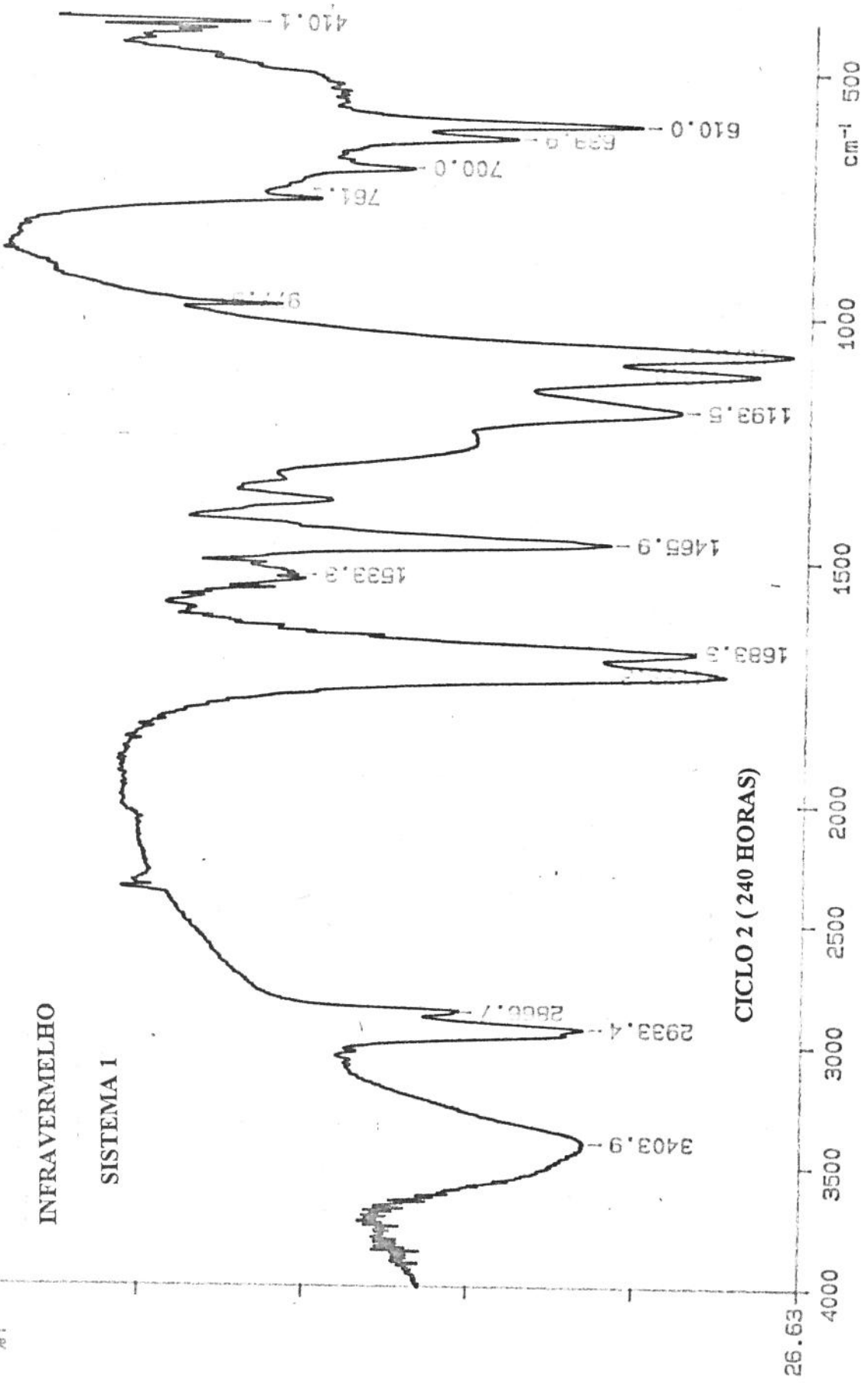
4000

500

60.57
%T

INFRAVERMELHO

SISTEMA 1



CICLO 2 (240 HORAS)

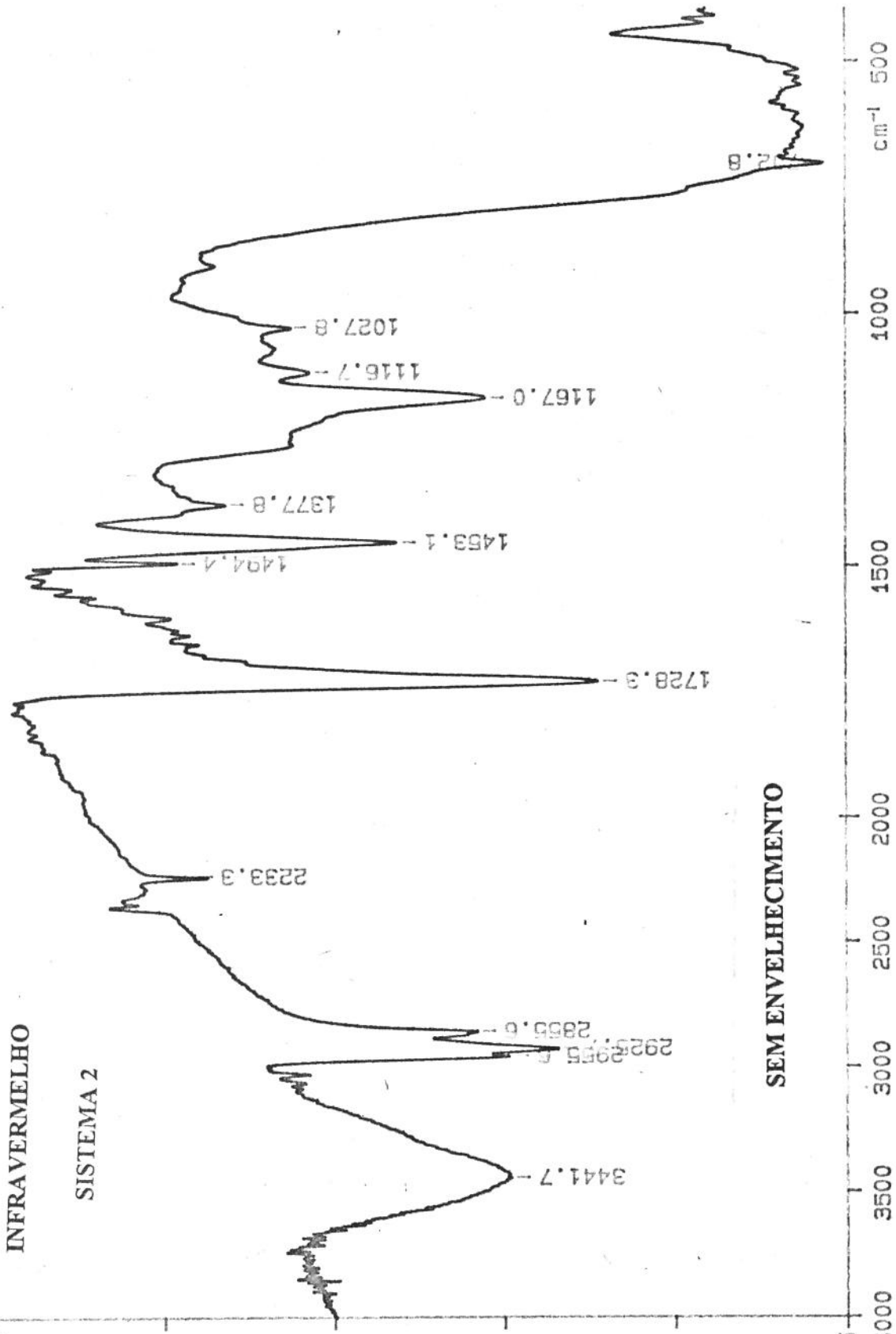
26.63

cm⁻¹ 500

53.91
%T

INFRAVERMELHO

SISTEMA 2



SEM ENVELHECIMENTO

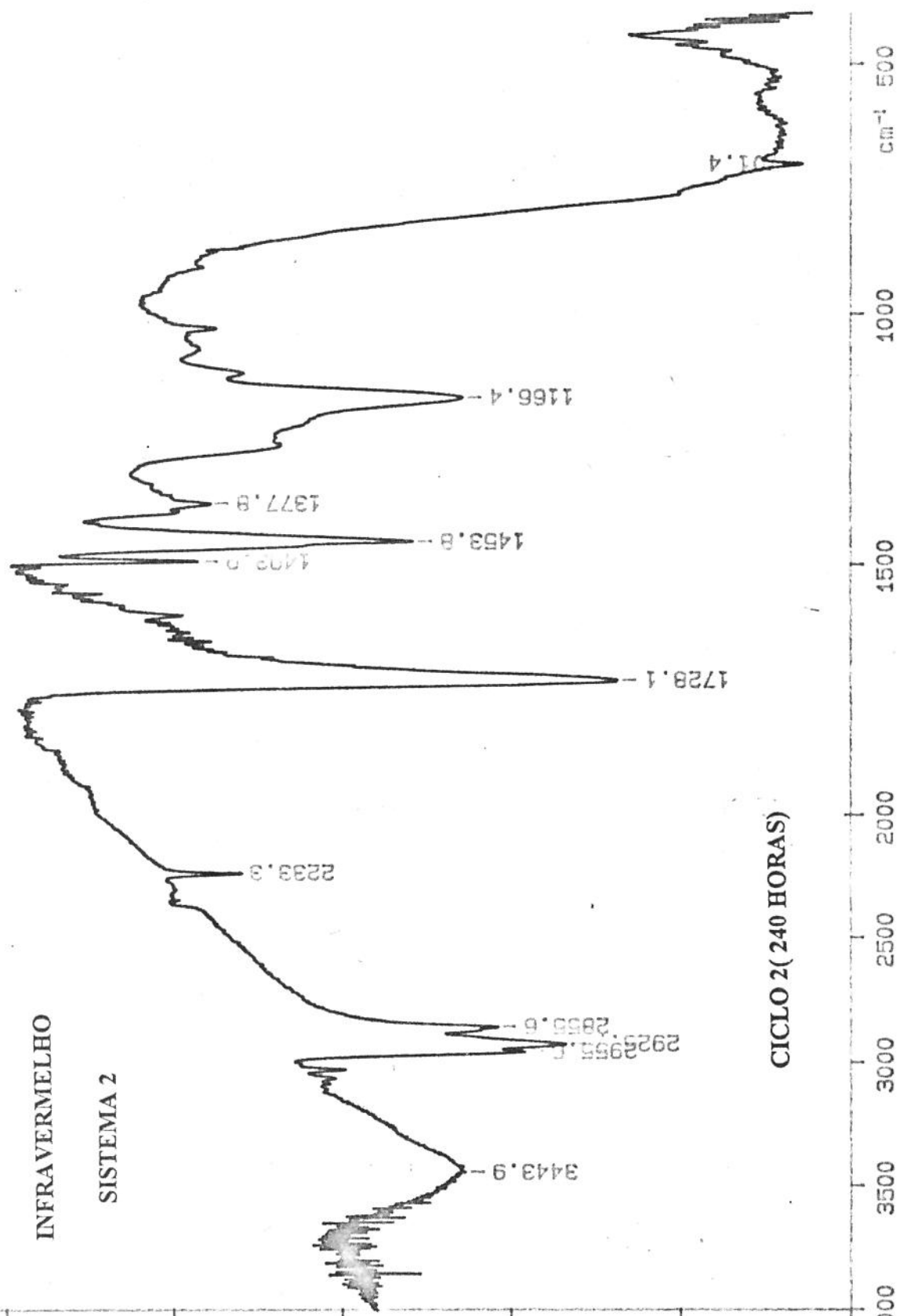
29.35

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 cm⁻¹

50.04
%T

INFRAVERMELHO

SISTEMA 2



CICLO 2 (240 HORAS)

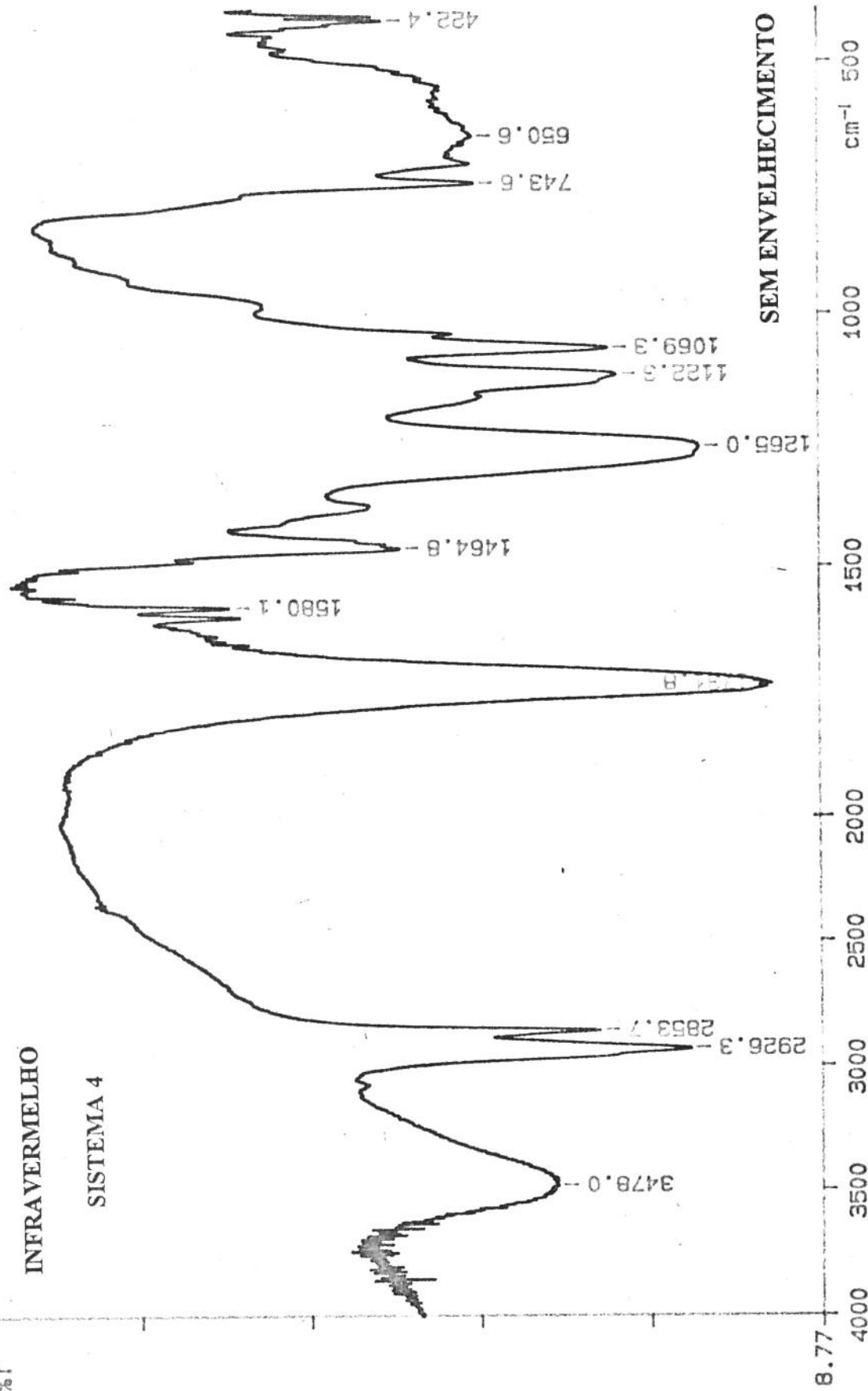
17.06

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
cm⁻¹

54.33
%T

INFRAVERMELHO

SISTEMA 4



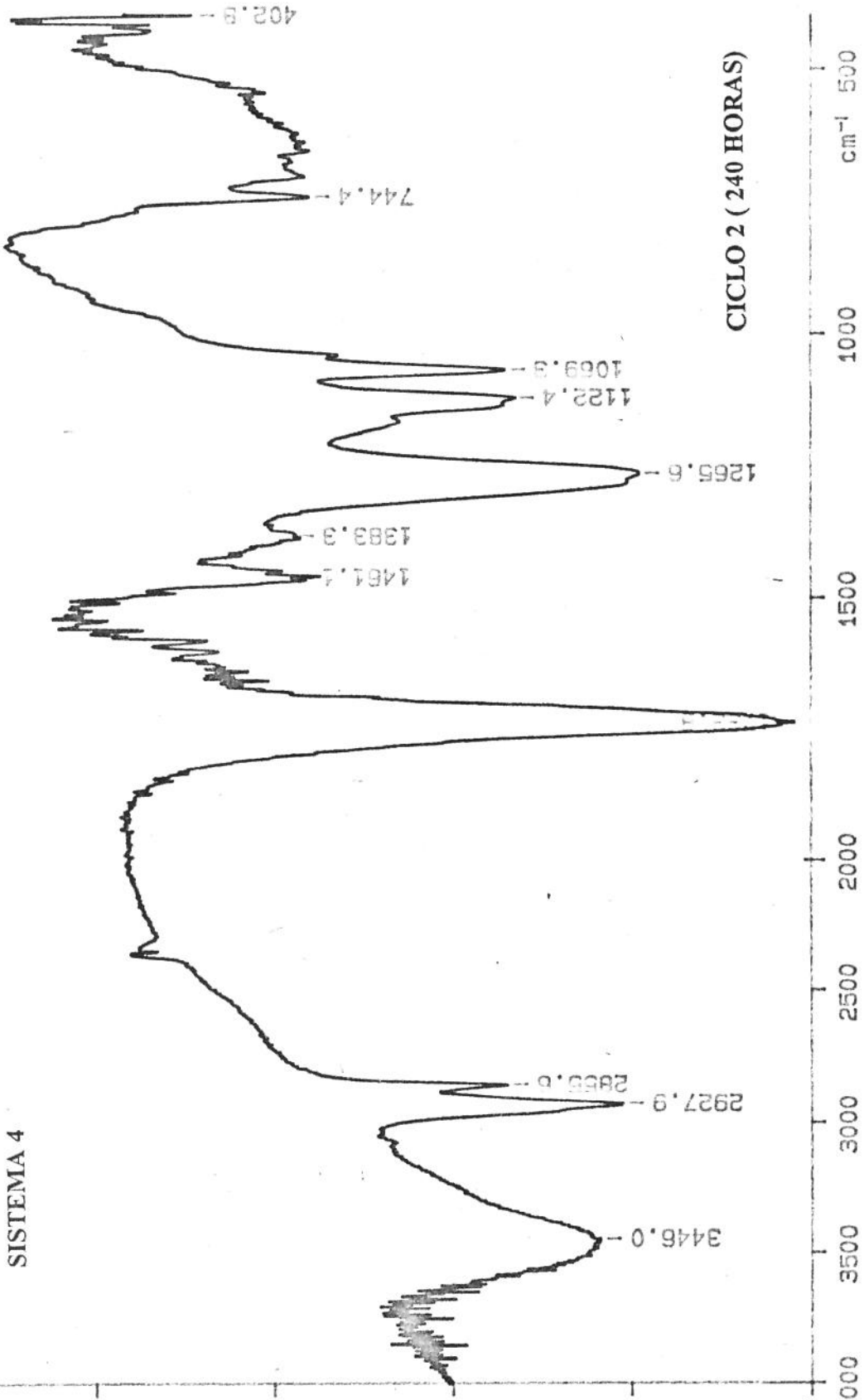
INFRA VERMELHO

SISTEMA 4

CICLO 2 (240 HORAS)

61.92
%

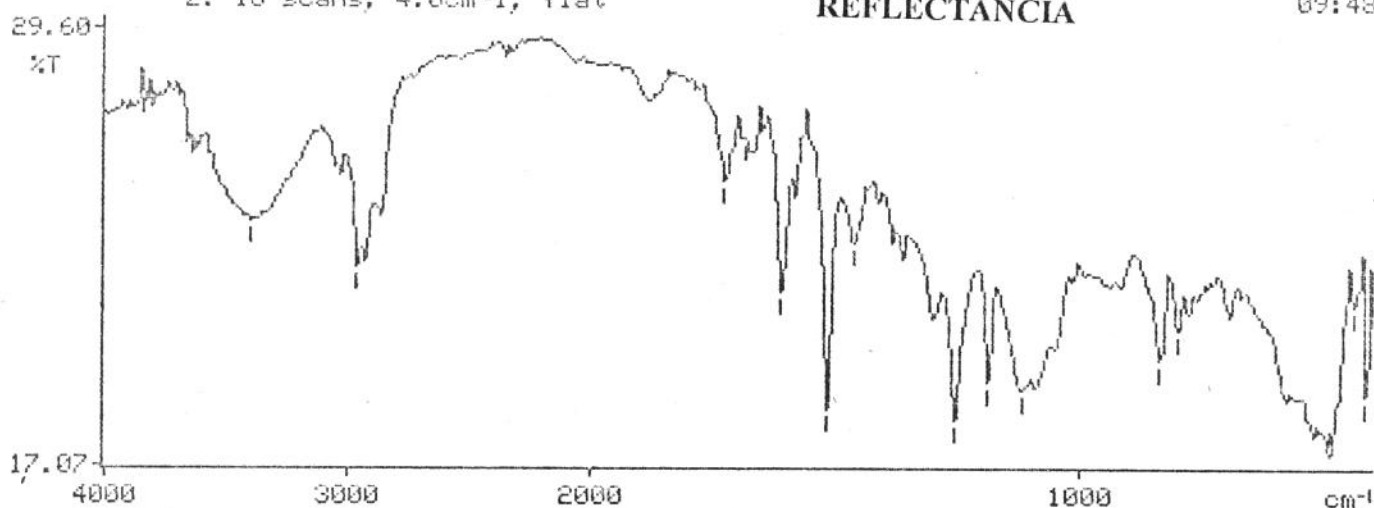
32.69



Z: 16 scans, 4.0cm-1, flat

REFLECTÂNCIA

09:48



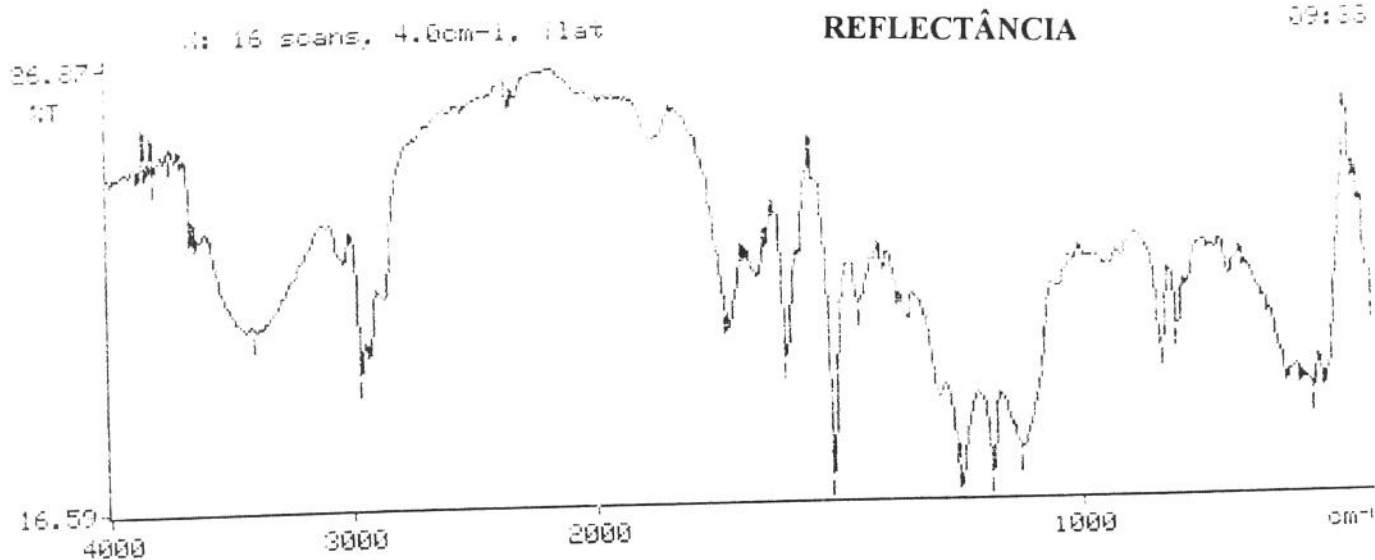
PEAK Z 4000.0 400.0
threshold 1.00%; band

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3849.6	26.93	3394.7	24.07	2964.3	22.75	1726.2	25.23
1681.3	25.96	1613.3	21.97	1517.1	18.68	1462.4	23.37
1256.3	18.33	1188.1	19.47	1118.7	19.22	837.6	20.04
800.4	20.97	489.5	17.37	440.7	21.59	415.8	18.89

16 peaks found

SEM ENVELHECIMENTO

SISTEMA 3



SISTEMA 3

PEAK X 4000.0 400.0
 threshold 1.00%; band

CICLO 2 (240 HORAS)

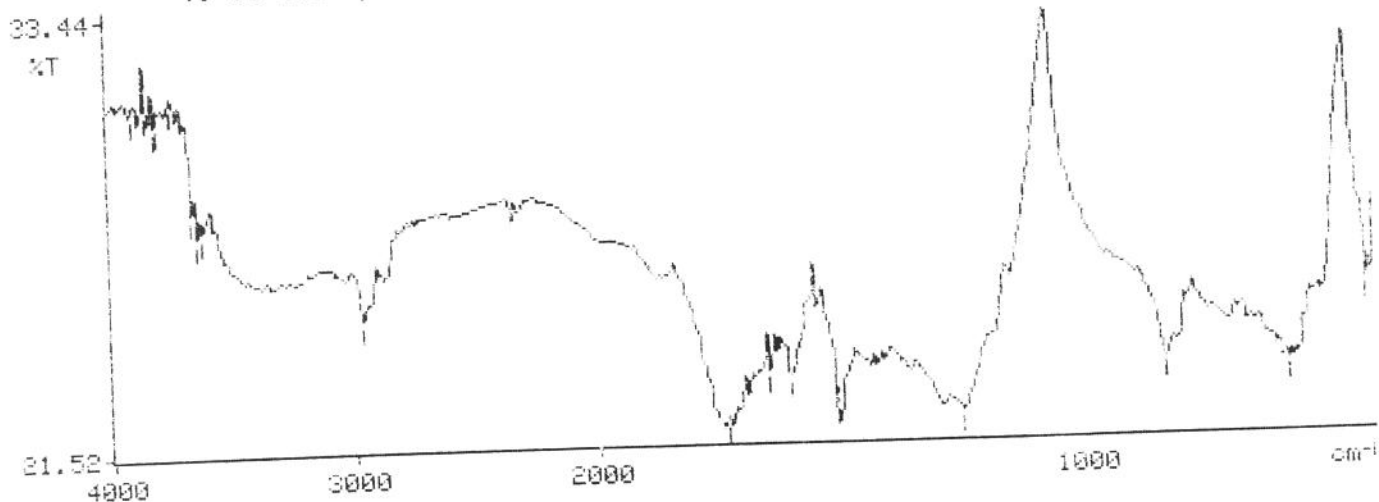
cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3849.8	23.68	3812.5	24.26	3741.5	24.16	3402.4	20.72
2966.0	19.73	1731.3	20.48	1609.5	19.92	1514.9	16.96
1462.4	21.01	1254.8	16.76	1188.2	17.13	1125.1	17.67
836.0	19.96	803.2	20.45	523.9	18.86		

15 peaks found

Y: 16 scans, 4.0cm-1

REFLECTÂNCIA

09:40



SISTEMA 3

PEAK Y 4000.0 400.0
 threshold 1.00%; band

CICLO 5 (600 HORAS)

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3896.1	30.50	3849.3	29.79	3812.3	30.27	3797.7	30.51
3740.9	30.00	3665.9	28.02	3644.0	27.45	3624.9	27.03
2969.8	25.07	1731.4	21.70	1650.2	23.44	1606.3	23.28
1512.0	21.91	1254.0	22.27	833.1	23.57	578.6	23.45
416.1	25.36	403.1	24.93				

18 peaks found