

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Avaliação dos revestimentos de zinco com incorporação de partículas poliméricas** **Célia R. Tomachuk<sup>a</sup>, Cecília I. Elsner<sup>b</sup>, Alejandro R. Di Sarli<sup>c</sup>**

### **Abstract**

In the last 30 years, zinc plating had remarkable development due to the increasing demand for coatings with better corrosion resistance from the automotive industry. Hexavalent chromium compounds have been used to create conversion layers on zinc providing better anticorrosive protection as well as anchorage properties to painting systems. However, new and more severe environmental regulations impose elimination of these compounds on electrolytes for electroplating and passivation baths and its replacement by environmentally friendly products. In this work, the surface characteristics and electrochemical behavior of a zinc coating added with silicate nanoparticles included in a polymeric matrix were investigated with the aim of evaluating its effectiveness against corrosion. Then, to improve the coating protective properties a barrier waterborne polyurethane film was applied. The characteristics of the dried polymer film (such as adhesion metal/polymer, porosity, rusting degrees and blistering) were investigated using standardized tests while the corrosion resistance was evaluated by means of electrochemical techniques in solution 0.05 mol/L NaCl. The incorporation of silicate nanoparticles include in a polymeric matrix in the zinc coating provided good adhesion of the coating system without the need of applying an application of the passivation layer on the zinc coating.

**Keywords:** corrosion, coating, zinc.

### **Resumo**

Revestimentos de zinco tiveram um desenvolvimento notável nos últimos 30 anos devido à crescente demanda das indústrias automobilísticas por produtos com boas propriedades protetivas. Compostos contendo íons de cromo hexavalente têm sido utilizados para obter uma camada de passivação sobre o zinco proporcionando melhor resistência à corrosão, além de aumentar as propriedades de adesão à pintura. Normas ambientais mais severas, no entanto, impõem a substituição desses compostos em eletrólitos de eletrodeposição e de passivação por produtos ambientalmente amigáveis. Neste trabalho, as características superficiais e o comportamento eletroquímico de um revestimento de zinco com incorporação de nanopartículas de sílica incluídas em uma matriz polimérica foram investigadas com o objetivo de avaliar a eficácia frente à resistência à corrosão. Em seguida, um filme de tinta poliuretânica de base aquosa foi aplicado e o seu desempenho foi investigado de acordo com os parâmetros de adesão do filme polimérico/revestimento de

<sup>a</sup> Doutora, Pesquisadora – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CCTM, São Paulo, Brasil

<sup>b</sup> Doutora, Pesquisadora – Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas – CIDEPINT (CICPBA – CCT CONICET La Plata), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador – Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas – CIDEPINT (CICPBA – CCT CONICET La Plata), La Plata, Argentina

zinco, porosidade, avaliação visual do grau corrosão e empolamento. A resistência à corrosão foi avaliada, em solução de NaCl 0,05 mol/L, por meio de técnicas eletroquímicas. As partículas de sílica presente em uma matriz polimérica e incorporadas ao revestimento de zinco proporcionaram boa aderência do filme polimérico sem a necessidade de aplicação da camada de passivação sob o revestimento de zinco.

**Palavras-chaves:** corrosão, revestimento, zinco, polímero.

## **Introdução**

---

A partir dos anos 80 do século passado, houve na indústria um aumento significativo no uso de chapas eletrozincadas, mas, aspectos relacionados ao desempenho frente à corrosão não atendiam completamente aos requisitos de durabilidade. Para aumentar a resistência à corrosão, uma camada de passivação à base de íons cromo hexavalente têm sido aplicada sobre o revestimento metálico (1). Recentemente essas chapas eletrozincadas passivadas passaram a ser revestidas com uma camada de tinta, o que conferiu proteção anticorrosiva adicional (2-4).

Vale lembrar que existe no Brasil e no mundo uma preocupação em eliminar o íon cromo hexavalente dos banhos de eletrodeposição e passivação devido à sua toxicidade. Para isso é fundamental pesquisar alternativas que não sejam danosas ao meio ambiente (5, 6).

Em relação à proteção oriunda de filmes poliméricos ou tintas anticorrosivas, diretrizes européias, sempre mais atentas aos aspectos ecológicos, aprovaram limites no emprego e emissão, em atmosfera, de solventes orgânicos voláteis para a maior parte dos setores industriais que efetuam ciclos de pintura. Para atender aos limites estabelecidos de compostos orgânicos voláteis foram incrementadas algumas tecnologias já existentes, tais como as tintas de altos sólidos, sem solventes e as de base aquosa (7, 8).

Nesse contexto, este trabalho visa avaliar a resistência à corrosão de um revestimento de zinco contendo nanopartículas de sílica incluídas em uma matriz polimérica e a sua adesão com um filme polimérico obtido a partir de uma emulsão poliuretânica contendo baixo teor de solvente. O desempenho do filme polimérico foi avaliado com base nos parâmetros de aderência do filme polimérico/revestimento, porosidade, avaliação visual do grau de corrosão e empolamento. A resistência à corrosão do revestimento de zinco com e sem o filme polimérico foi investigada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

## **Metodologia**

---

Chapas de aço baixo-carbono AISI 1010 nas dimensões de 75 mm x 100 mm x 0,1 mm foram eletrolgalvanizadas industrialmente, a partir de um eletrólito de zinco contendo nanopartículas de sílica em matriz polimérica, com densidade de corrente de 2 A/dm<sup>2</sup> e temperatura de (22±3) °C. Essas amostras foram identificadas como **ZP**.

A preparação da superfície do eletrozincado, para aplicação de um filme polimérico, constou de uma etapa de desengraxe com acetona, álcool e água destilada para remover impurezas e óleos presentes na superfície.

---

Uma emulsão poliuretânica pigmentada com TiO<sub>2</sub> (rutilo) e micropartículas de sílica com baixo teor de solvente foi utilizada e aplicada manualmente com auxílio de pincel formando um filme polimérico sobre a amostra **ZP**. O processo de secagem e cura consistiu em deixar as amostras à temperatura ambiente por 24 h e depois 2 h em estufa a 80 °C. Essas amostras foram identificadas como **ZPP**.

As características da tinta poliuretânica foram fornecidas pelo fabricante estão ilustradas na Tabela 1.

A caracterização morfológica da camada de zinco, **ZP**, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico Philips SEM 505 com sistema ADDAII. A composição quali e semi-quantitativa foi obtida com a técnica de energia por dispersão de raios X (EDS) com detector de Si e energia de 20 keV.

A homogeneidade da camada de zinco (**ZP**) e a medida de espessura foram obtidas fraturando a amostra em nitrogênio líquido e observando a secção transversal *via* MEV, conforme norma ASTM B487-85(2007) (9). A espessura do filme polimérico seco (**ZPP**) foi medida com auxílio do medidor digital Elcometer 300, conforme norma ISO 2808:2007 (método 6A) (10).

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em potencial de circuito aberto, com taxa de aquisição de 10 pontos por década no intervalo de frequência de 10<sup>-2</sup> Hz a 10<sup>5</sup> Hz, amplitude AC de 8 mV e, com área exposta de 15,9 cm<sup>2</sup>. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato Omnimetra PG-19A acoplado um a frequencímetro Solartron 1255 FRA, ambos gerenciados pelo programa ZPlot®. As medidas foram realizadas em solução de NaCl 0,05 mol/L, à temperatura de (22 ± 3) °C, utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), uma rede de Pt-Nb como contraeletrodo e amostras em estudo como eletrodo de trabalho. A integridade das amostras foi controlada medindo o potencial de corrosão após o ensaio de EIE de forma a confirmar que a variação permaneça ≤ 5 mV em relação ao potencial inicial. Os ensaios foram realizados dentro de uma gaiola de Faraday minimizando assim qualquer interferência externa.

Nas amostras **ZPP** foram realizados os seguinte ensaios antes e após os ensaios de imersão (EIE):

- avaliação da adesão do filme polimérico/revestimento de zinco conforme ASTM D 3359-09e2 (11);
- avaliação da porosidade conforme ASTM D 5162-08 (12) aplicando uma voltagem de 2.500 V com um Elcomiter Holitector e;
- avaliação visual do grau corrosão e empolamento conforme ASTM D610-08 (13) e ASTM D714-02(2009) (14), respectivamente.

## **Resultados e discussão**

---

O revestimento de zinco contendo nanopartículas de sílica dispersas em matriz polimérica (identificado como **ZP**) apresentou-se fosco e com coloração cinza.

A Figura 1 mostra a morfologia da superfície da amostra **ZP** com aumento de 1.000x enquanto que a Figura 2, a secção transversal com aumento de 10.000x, ambas obtidas *via* MEV.

Na Figura 1, observa-se pequenas partículas esféricas que tem uma forte tendência em formar aglomerados. A Figura 2 mostra uma camada homogênea com partículas inorgânicas incorporadas no revestimento de zinco.

A espessura da camada de zinco é de  $(12 \pm 2)$   $\mu\text{m}$ .

A Figura 3 mostra a composição química da superfície das amostras **ZP** do ponto de vista quali e semi-quantitativa obtida *via* MEV/EDS. Observa-se presença de zinco, partículas de silício e algumas impurezas.

A partir das Figuras 1 a 3 podemos inferir que as partículas de silício estão dispersas na matriz polimérica. Estas partículas foram adicionadas ao banho de zinco para melhorar o comportamento tribológico do revestimento.

A resistência à corrosão dos revestimentos foi analisada com ensaios de EIE em solução de NaCl 0,05 mol/L à temperatura de  $(22 \pm 3)$  °C.

As propriedades dos revestimentos podem ser obtidas com informações em altas frequências enquanto que em baixas frequências é possível obter informações relacionadas à interface substrato/solução (15).

Vale lembrar que, no gráfico de Bode, as regiões de maior interesse são (15):

- o módulo de impedância e o valor de ângulo de fase obtidos a baixa frequência, geralmente a 0,02 Hz, que representa a resistência da interface oferecida a passagem de corrente;
- a estabilidade do espectro de impedância na faixa de 10 Hz a 100 Hz (região intermediária), que é indicativo de uma interface fortemente ativa naquele ambiente e;
- valor máximo do ângulo de fase na região intermediária.

As Figuras 4 e 5 ilustram o espectro de Bode e o ângulo de fase para as amostras **ZP** e **ZPP** respectivamente, para três dias de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L, enquanto que tempos maiores de imersão são mostrados na Figura 6.

Na Figura 4(a), observa-se que o valor de módulo de impedância,  $|z|$ , em baixa frequência, 0,02 Hz, diminui em uma ordem de magnitude após 1 dia de imersão na solução agressiva e depois mantêm-se em torno de  $1 \times 10^{-3}$   $\Omega$  sugerindo formação de produtos de corrosão insolúveis, o que foi confirmado pelo ângulo de fase (Figura 4(b)) uma vez que ocorrem modificações em médias frequências (10 Hz a  $10^3$  Hz). Em altas frequências, observa-se um decréscimo no valor de  $|z|$  após 1 dia de imersão e depois permanece inalterado, o que sugere que as mudanças que ocorrem na superfície não influenciam na ação protetiva do revestimento. A Figura 4(b) mostra três constantes de tempo e após 1 dia de imersão uma constante de tempo desaparece sugerindo que o revestimento não é compacto. As partículas de sílica podem estar facilitando a penetração do eletrólito no interior do revestimento e instaurando um processo de degradação na interface revestimento/substrato.

A Figura 5 ((a) e (b)) ilustra o espectro de Bode e o ângulo de fase da amostra **ZPP** em função da frequência para 3 dias de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L.

Na Figura 5(a), observam-se linhas retas com declive próximo a 1. O valor de  $|z|$ , a média frequência, é superior a  $10^{-5} \Omega$  e o ângulo de fase permanece próximo a  $90^\circ$  em toda faixa de frequência investigada (Figura 5(b)). Esses resultados indicam que o revestimento apresenta boas propriedades de barreira e o substrato se manteve intacto. As Figuras 6 ((a) e (b)) ilustram o gráfico de Nyquist das amostras **ZP** e **ZPP**, respectivamente, obtidos em solução 0,05 mol/L de NaCl para tempos maiores de imersão.

O ensaio de EIE foi seguido até 12 dias para a amostra **ZP** (Figura 6(a)) e 69 dias para a amostra **ZPP** (Figura 6(b)). O diagrama de Nyquist obtido para a amostra **ZP** mostrou duas constantes de tempo claramente separadas, uma a 5 dias e a outra a 12 dias, mas algumas delas se sobrepõem após 7 dias de exposição. Enquanto que para a amostra **ZPP**, Figura 6(b), foi observado um comportamento puramente capacitivo, característico de uma película de barreira altamente eficaz, a qual permaneceu sem mudanças significativas até 21 dias de imersão. Logo após, um arco capacitivo bem definido foi observado. Com o passar do tempo observa-se que o raio do semicírculo diminui, indicando que a capacitância dielétrica do filme polimérico aumenta gradualmente devido à permeação da solução do eletrólito e como resultado o desempenho de proteção é reduzido.

A constante de tempo em alta frequência tem sido relacionada com o processo farádico (16), enquanto que o arco capacitivo a baixas frequências podem ser associado a reações que ocorrem na superfície de zinco. De acordo com Cachet et al. (17, 18) o processo de dissolução de zinco envolve uma etapa reversível com um intermediário de íons  $Zn(I)$  adsorvidos na superfície de zinco e sua oxidação adicional resultando íons  $Zn(II)$  solúvel. A extensão destes processos depende do potencial do eletrodo (19).

Diferentes estudos têm mostrado que a perda da aderência do filme polimérico coincide com a presença de água na interface metal/revestimento (20-22). O ensaio de aderência foi realizado com auxílio de uma fita adesiva padronizada para classificar, de 0 a 5, as amostras. O valor zero corresponde a uma adesão fraca e cinco uma adesão forte.

O ensaio de aderência foi realizado nas amostras **ZPP** antes e depois do ensaio de EIE de acordo com a norma ASTM D3359-09e2 (11). Ao final, as amostras foram re-inspeccionadas e re-classificadas.

Os resultados obtidos foram:

- antes da imersão, o valor de aderência foi 5B (porcentagem de área removida = 0);
- depois da imersão, o valor de aderência foi 4B (porcentagem de área removida < 5 dentro e fora da célula).

A diminuição da aderência (delaminação) na interface filme polimérico/revestimento de zinco pode ser atribuída à quebra de ligações químicas entre a camada de polímero e a superfície do revestimento de zinco, efeito conhecido como “adesão úmida”. Esse efeito tem sido relacionado com rearranjos na estrutura do filme devido à pressão da absorção de água (22) bem como ao caráter fortemente dielétrico da água que atua como um plastificante e pode modificar as forças intermoleculares coesivas. Este último tipo de plastificação é

particularmente muito importante em revestimentos anticorrosivos uma vez que aumento de oxigênio, água e íons de permeação diminui a temperatura de transição vítrea (Tg).

Ensaio para determinação de porosidade foram realizados antes e após os ensaios de EIE de acordo com a norma ASTM D5162-08 (12) e nenhum poro foi detectado a 2.500 V. Isto indica que toda a superfície da estrutura polimérica exibe uma continuidade adequada e esta não foi modificada durante o ensaio de imersão em solução agressiva.

Uma inspeção visual feita nas chapas eletrozincadas pintadas (**ZPP**), antes do ensaio de EIE, não evidenciou nenhum empolamento ou grau de corrosão. Após 69 dias de exposição em solução de NaCl 0,05 mol/L os valores médios de formação de bolhas e grau de corrosão de acordo com as normas ASTM D714-02(2009) (14) e ASTM D610-08 (13) foi 10 e 10, respectivamente. Esses valores sugerem que a amostra **ZPP**, após o ensaio de EIE, não apresenta deterioração capaz de ser detectada a olho desarmado.

## Conclusões

---

Os ensaios envolvidos neste trabalho foram úteis para caracterizar a superfície do eletrozincado antes e após a aplicação de um filme polimérico. Com base na boa correlação entre eles, mas principalmente no fato de que eles eram demonstrativo da taxa de deterioração em solução de NaCl 0,05 mol/L foi possível assumir que um sistema de revestimento semelhante, com camada adequadamente aplicada, poderia ser uma alternativa aceitável para proteger este tipo de substrato quando submetido a condições de exposição em ambientes poucos severos.

As partículas de sílica presente em uma matriz polimérica e incorporadas ao revestimento de zinco proporcionaram boa aderência do filme polimérico sem a necessidade de aplicação da camada de passivação sob revestimento de zinco.

Com a técnica de impedância eletroquímica foi possível obter informações detalhadas sobre os revestimentos **ZP** e **ZPP** e seu comportamento com o passar do tempo. Trata-se de uma técnica não destrutiva e veloz, mas exige uma cuidadosa interpretação dos dados obtidos.

## Agradecimentos

---

Os autores agradecem a CAPES/MINCYT (Processo 158/09 no Brasil e BR/08/04 na Argentina), a FAPESP, a Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) e a Universidad Nacional de La Plata, Argentina, pelo suporte financeiro concedido a essa pesquisa.

## Referências bibliográficas

---

- (1) NAKI, N. Chromate conversion coating for zinc. **Metal Finishing**, v. 86, n. 2, p. 75-76, 1988.
- (2) DEL AMO, B., VÉLEVA, L., ELSNER, C.I., DI SARLI, A.R. Performance of coated steel systems exposed to different media. Part I: painted galvanized steel. **Progress Organic Coating**, v. 50, n. 3, p. 179-192, 2004.

- (3) ELSNER, C.I., CAVALCANTI, E., FERRAZ, O., DI SARLI, A.R. Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel, **Progress Organic Coating**, v. 48, n. 1, p. 50-62, 2003.
- (4) ROSALES, B.M., DI SARLI, A.R., DE RINCÓN, O., RINCÓN, A., ELSNER, C.I., MARCHISIO, B., FLORES, S., RIVERO, S. An evaluation of coil coating formulations in aggressive environments, **Progress Organic Coating**, v. 50, n. 2, p. 105-114, 2004.
- (5) TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., DI SARLI. Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanized steel and subjected to chloride containing media, **Materials Chemical Physics**, v. 119, p. 19029, 2009.
- (6) TOMACHUK, C.R., ELSNER, C.I., DI SARLI. Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments applied on electrogalvanized steel, **Journal Coating Technology and Research**, vol. 7, p. 493-502. 2010.
- (7) MORGAN, R.E. Zero VOC coating technology - Innovative solutions for old problems, **Materials Performance**, v. 35, p. 31-36, 1996.
- (8) KREUTZ, S. Mudanças e adaptações trazem menor toxicidade ambiental, **Tintas & Vernizes**, **189** (2000) 24-28.
- (9) ASTM B487-85(2007) Measurements of metal and oxide coating thickness by microscopy examination of a cross section. 4 p., 2007.
- (10) ISO 2808(2007) (method 6 A), Paints and Varnishes – determination of film thickness. 40 p., 2007.
- (11) ASTM D3359-09e2, Standard test methods for measuring adhesion by tape test. 8p., 2009.
- (12) ASTM D5162-08, Standard practice for discontinuity (holiday) testing of nonconductive protective coating on metallic substrate. 5 p., 2008.
- (13) ASTM D610-08 Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces. 6 p., 2008.
- (14) ASTM D714-02(2009), Standard Test for Evaluating Degree of Blistering of Paints. 6 p., 2009.
- (15) MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 187-201, 1995.
- (16) L. Fedrizzi, L. Ciaghi, B.L. Bonora, R. Fratesi, G. Riventi, Corrosion behavior of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by EIS, **Journal Applied Electrochemistry**, v. 22, n. 3, p. 247-254, 1992.
- (17) CACHET, C., WIART, R. The kinetics of zinc dissolution in chloride electrolytes: impedance measurements and electrode morphology, **Journal Electroanalytical Chemical**, v. 111, n. 2-3, p. 235-246, 1980.
- (18) CACHET, C., WIART, R. Reaction mechanism for zinc dissolution in chloride electrolytes, **Journal Electroanalytical Chemical**, v. 129, n. 1-2, p. 103-114, 1981.
- (19) ZHANG, X.G. **Corrosion and Electrochemistry of Zinc**. New York: Plenum Press, 1996.
- (20) ASTM D 522-93a(2008), Standard test methods for mandrel bend test of attached organic coatings. 4 p., 2008.
- (21) LEIDHEISE-Jr, H., FUNKE, W. Water disbondment and wet adhesion of organic coatings on metal: A review and interpretation, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, v. 70, n. 5, p. 121-132, 1987.
- (22) SCHWENK, W. **Corrosion Control by Organic Coatings**, Leidheiser, H. Jr. ed., NACE, Houston, TX, 1981.

Tabela 1 - Características da tinta poliuretânica utilizada

| <b>Características da emulsão poliuretânica HP1001</b>                 | <b>Unidades</b>                                          |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Densidade (ASTM D 475)                                                 | 1,02 g/cm <sup>3</sup>                                   |
| Teor de sólidos (DIN 532 19)                                           | 33,6 % v/v                                               |
| Viscosidade a 20 °C (ASTM D-1200)                                      | 18                                                       |
| Absorção de óleo pelo pigmento TiO <sub>2</sub> (ASTM D 281)           | 24 g óleo / 100g de pigmento                             |
| <b>Composição da tinta obtida em uma dispersora de alta velocidade</b> | <b>Unidades</b>                                          |
| Teor de pigmento                                                       | 15,25 %                                                  |
| Teor de sólidos na emulsão (polímero de poliuretano)                   | 28,47 %                                                  |
| Aditivos reológicos                                                    | 0,30 %                                                   |
| Aditivos coalescente                                                   | 0,11 %                                                   |
| Água                                                                   | q.s.p. 100 cm <sup>3</sup>                               |
| <b>Composição da tinta líquida</b>                                     | <b>Unidades</b>                                          |
| Densidade                                                              | 1,05 g/cm <sup>3</sup>                                   |
| Teor de sólidos                                                        | 30,66 % v/v                                              |
| Concentração do volume do pigmento (PVC)                               | 10                                                       |
| Rendimento da tinta para obter 100 µm de espessura de camada           | 3 m <sup>2</sup> /L                                      |
| Viscosidade Stormer à 20 °C                                            | 76                                                       |
| Condições de cura                                                      | 24 h em laboratório à temperatura ambiente + 2 h à 80 °C |
| Método de aplicação                                                    | Pincel                                                   |

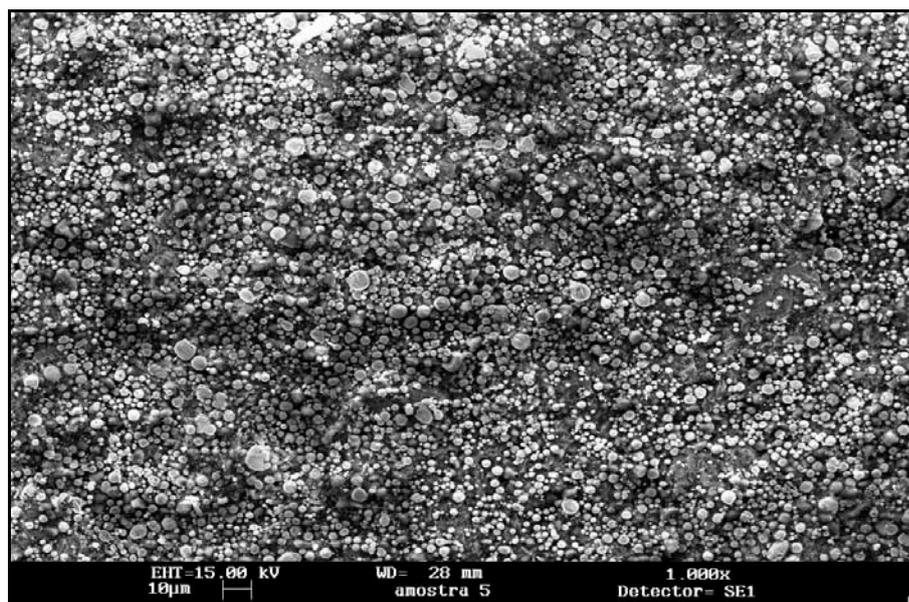
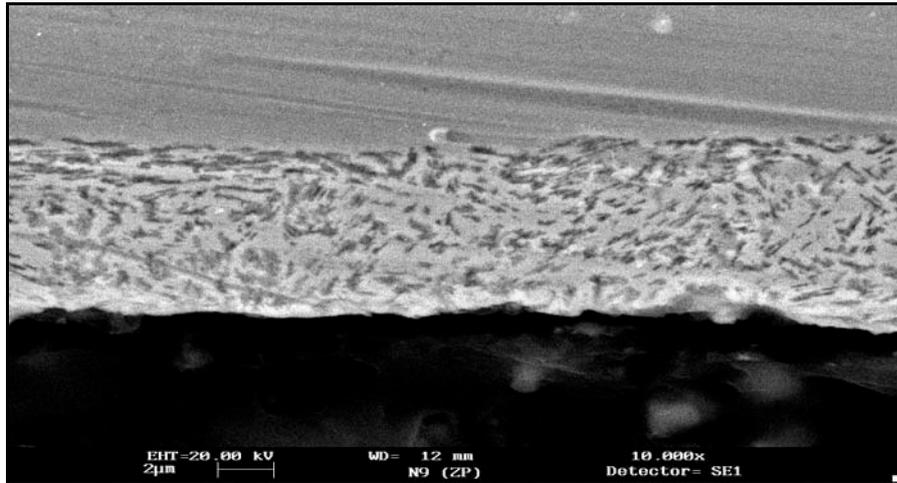


Figura 1 - Micrografia da superfície da amostra ZP como recebida



(b) secção transversal

Figura 2 - Micrografia da secção transversal da amostra ZP como recebida.

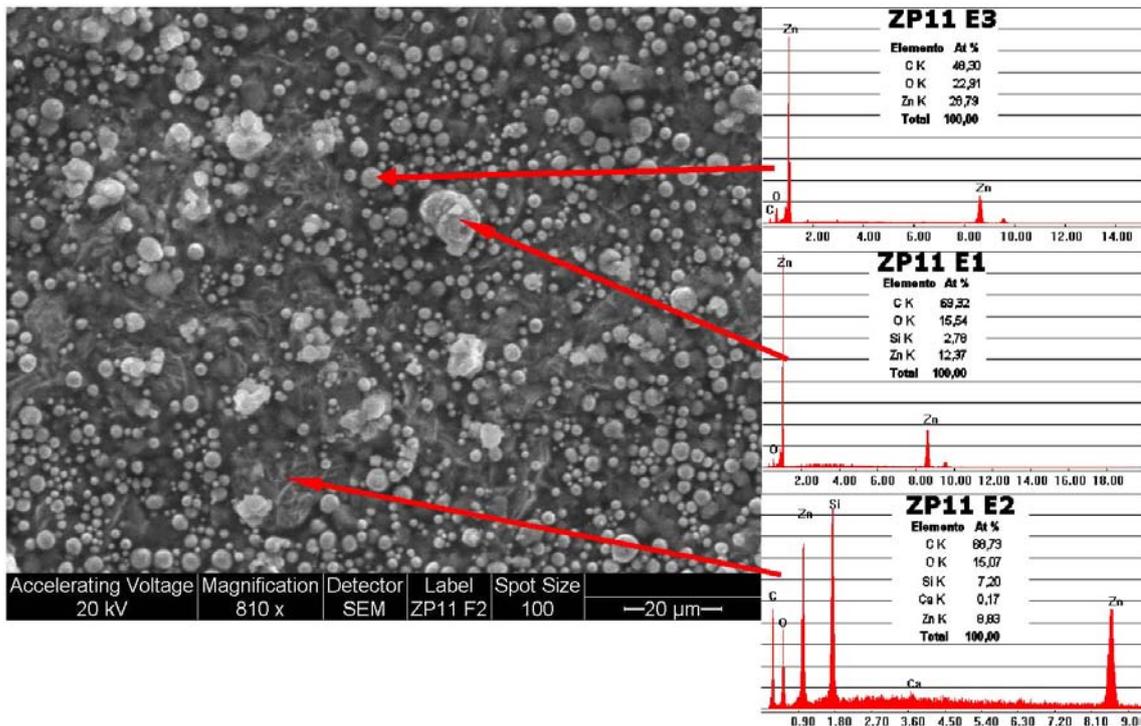


Figura 3 – Análise EDS da amostra ZP

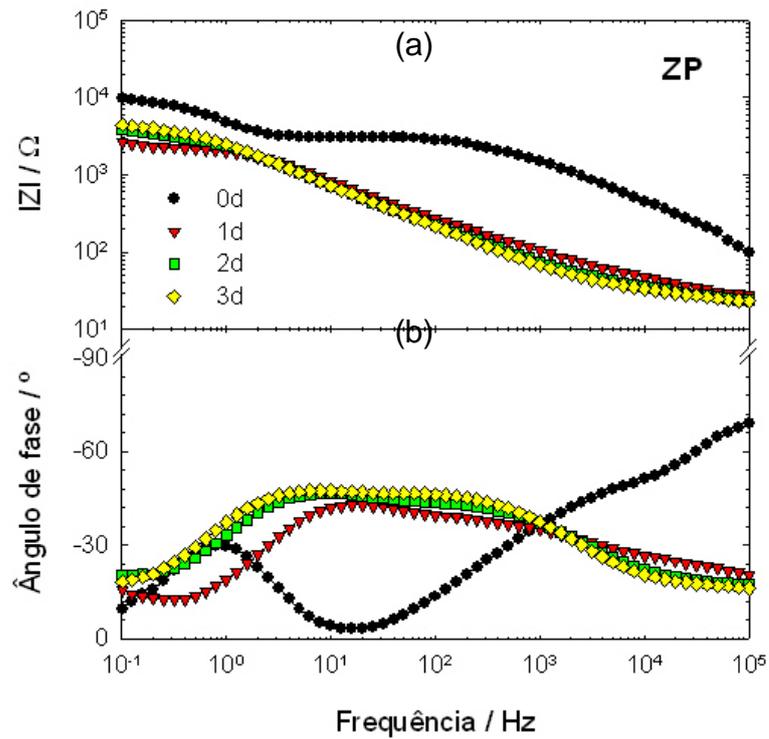


Figura 4 – Gráfico do (a) espectro de Bode e (b) ângulo de fase para a amostra ZP, com 3 dias de imersão em solução de NaCl 0,5 mol/L

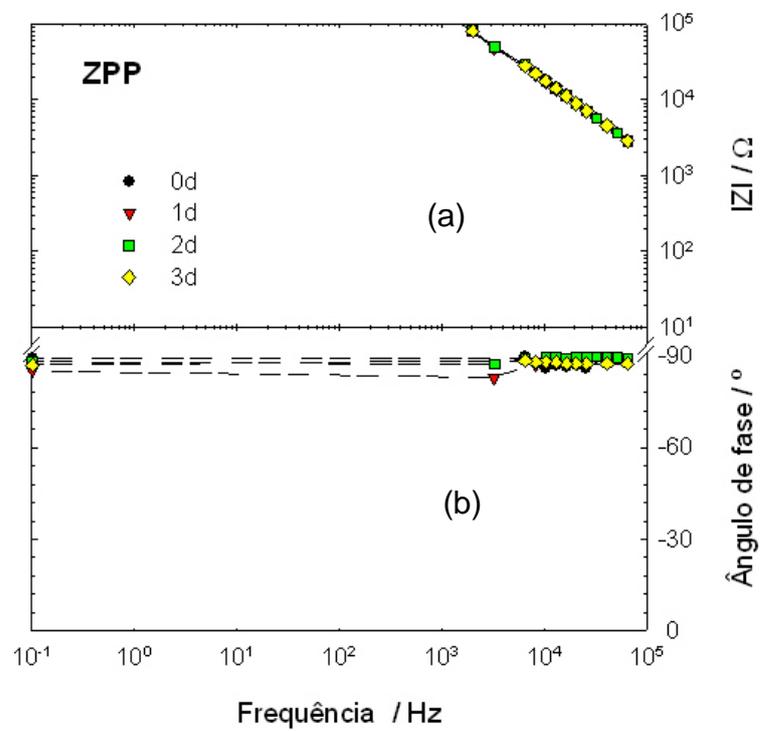


Figura 5 – Gráfico do (a) espectro de Bode e (b) ângulo de fase para a amostra ZPP, com 3 dias de imersão em solução de NaCl 0,5 mol/L

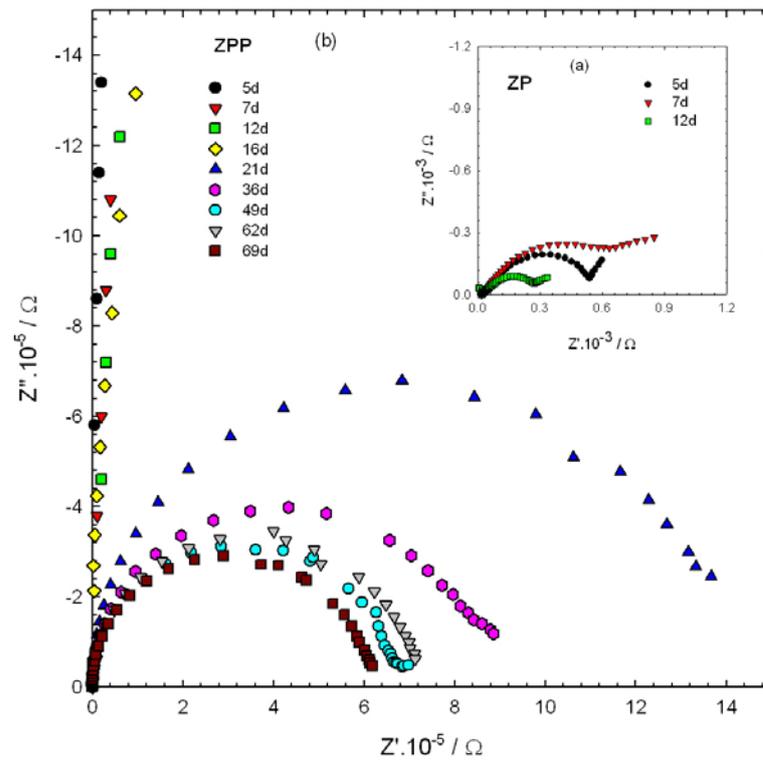


Figura 6 – Gráfico de Nyquist (a) e de Bode (b) para as amostras ZP e ZPP, com tempos de imersão longos em solução de NaCl 0,5 mol/L