

ESQUEMAS DE PINTURA PARA ESTRUTURAS MARÍTIMAS

Artigo submetido em Agosto de 2014 a aceite em Setembro de 2014

T. C. Diamantino^{(1)(*)}, I. N. Alves⁽¹⁾, R. P. Gonçalves⁽¹⁾, M. J. F. Marques⁽¹⁾ e M. R. Costa⁽¹⁾

Resumo

Nas últimas décadas tem-se verificado um grande aumento das aplicações das ligas de alumínio nas estruturas marítimas. Os danos estruturais que se têm verificado em embarcações devem-se, em grande parte, a problemas de corrosão. Assim, as ligas de alumínio têm que ter uma protecção anticorrosiva adequada. As estruturas marítimas, nomeadamente os cascos dos navios devem ser mantidos preferencialmente livres de organismos por forma a minimizar a resistência ao atrito e consequentemente o consumo de combustível. Para tal são aplicados revestimentos anti-incrustantes para evitar a fixação destes organismos. Nos últimos anos têm-se verificado grandes desenvolvimentos de investigação, desenvolvimento e inovação (IDI) para obtenção de tintas anti-incrustantes (AI) com uma melhor eficiência anti-incrustante em total concordância com a legislação ambiental.

O principal objetivo deste estudo reside na avaliação da protecção anticorrosiva e da eficiência anti-incrustante de 3 diferentes esquemas de pintura envolvendo tintas AI com diferentes biocidas. Estas avaliações envolveram ensaios de envelhecimento artificial (resistência ao nevoeiro salino, à imersão em água do mar sintética e à delaminação catódica) e de exposição natural durante dois anos. Estes esquemas de pintura foram caracterizados visualmente, em termos de espessura e em termos morfológicos e químicos por microscopia electrónica de varrimento com espectrometria de dispersão de energias (SEM/EDS), por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por difracção de raios-X (XRD). Finalmente referem-se algumas das linhas de investigação actualmente em curso no domínio da luta contra a fixação dos organismos marinhos em estruturas marítimas.

Palavras-chave: Protecção Anticorrosiva, Tintas Anti-incrustantes, Tintas Marítimas, Organismos Marinhos

PAINT SYSTEMS FOR MARINE STRUCTURES**Abstract**

The increase of aluminum alloys applications registered some decades ago for marine constructions has led to a considerable number of cases of structure damages mainly due to corrosion problems. So, the use of aluminum alloys for these constructions implies a suitable anticorrosive protection. The immersed structures like ship hulls need to be kept free from marine organisms in order to minimize drag resistance and reduce fuel consumption. Antifouling paints (AFP) are applied and developed to avoid the micro and macrofouling. A great development of AFP has been registered aiming for a better efficiency in compliance with emerging environmental legislation. The main aim of this study was to evaluate the anticorrosive behaviour and antifouling efficiency of three different paint systems that include antifouling paints with different biocides. With this purpose tests were carried out including artificial ageing (salt spray resistance, immersion resistance and cathodic disbonding) and natural exposure during two years. All this paint systems were evaluated in terms of visual assessment, thickness, and morphological and chemical characterization by Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS), Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD). Finally the actual research lines on antifouling technologies are pointed.

Keywords: Anticorrosive Protection, Antifouling Paints, Marine Paints, Fouling

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio para além de leves, apresentam excelentes propriedades mecânicas assim como de resistência à corrosão, o que tem conduzido a uma grande utilização na área da construção naval. Contudo, tem-se verificado danos estruturais nas embarcações os

quais são em grande parte devidos a problemas de corrosão [1-3]. Os factores que mais contribuem para os processos de corrosão de estruturas imersas em água do mar/estuário, são fundamentalmente as características intrínsecas das estruturas metálicas, os parâmetros ambientais a que as mesmas estão sujeitas e as condições operacionais [4].

Os organismos marinhos/estuarinos originam incrustações descontínuas ("biofouling") nas superfícies imersas, podendo acelerar a velocidade de corrosão em áreas localizadas, devido às diferentes condições criadas pela sua presença. Assim, podem ocorrer corrosão por picadas, corrosão intersticial, corrosão por arejamento diferencial, etc. Ainda que o crescimento contínuo e denso de incrustações possa atenuar a corrosão por impedimento da difusão de oxigénio nas superfícies metálicas incrustadas, este provoca um aumento em grande escala do atrito dos cascos das embarcações na água, conduzindo a um gasto excessivo de combustível e elevados custos de manutenção.

Os esquemas de pintura usados para as estruturas marítimas têm sofrido um grande desenvolvimento nas últimas décadas, devido à legislação e regulamentação emergentes, especialmente as relacionadas com a protecção ambiental e a saúde humana. Estes desenvolvimentos têm-se concentrado na redução dos compostos orgânicos voláteis (COVs) e na eliminação de compostos tóxicos e carcinogénicos das tintas tradicionais.

As tintas anti-incrustantes (AI) polimetantes à base de tributil-estanho (TBT), por serem muito eficientes e compatíveis, quer com cascos de aço quer com cascos de alumínio, foram durante muitas décadas a melhor alternativa encontrada [5]. Contudo, pela sua elevada ecotoxicidade [6], estas tintas à base de TBT conduziram a graves problemas ambientais, nomeadamente nas imediações das docas secas e nos portos de elevado tráfego acabando por ser proibidas pelo Comité de Protecção Ambiental do Mar da Organização Marítima Internacional (IMO) [7-8]. Assim, nos últimos anos tem-se verificado grandes desenvolvimentos de IDI para obtenção de tintas AI com

melhor eficiência e em total concordância com a legislação ambiental [5, 9-10].

O principal objetivo deste estudo reside na avaliação da proteção anticorrosiva e da eficiência anti-incrustante de 3 diferentes esquemas de pintura envolvendo tintas AI autopolimetantes com diferentes biocidas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Substrato, preparação de superfícies e aplicação dos esquemas de pintura

Este estudo foi realizado com provetes da liga de alumínio 5083-H111. A preparação de superfícies foi efectuada por lixagem recorrendo a uma rebarbadora com discos abrasivos de óxido de alumínio. Logo após a preparação de superfícies e a avaliação da rugosidade das mesmas, com um rugosímetro Surtronic Duo, da Taylor Hobson, foram aplicados os três diferentes esquemas de pintura (Tabela 1). As aplicações dos diferentes produtos foram efectuadas de acordo com os requisitos estabelecidos nas respectivas fichas técnicas.

Tabela 1 - Características técnicas dos 3 esquemas de pintura.

Ref.	PRIMÁRIO		SUBCAPA		SELANTE		ANTI-INCRUSTANTE		Espessura Total (µm)	
	Natureza	Esp. (µm)	Natureza	Esp. (µm)	Natureza	Esp. (µm)	Natureza	Esp. (µm)	Nominal	Medida (DP*)
Esq. 1	Epóxi poliamida c/ óxido de ferro micáceo	75	Epoxídico	150	Epóxi poliamida	100	Autopolimetante com óxido de zinco e piritiona de zinco	2x80	485	527 (22)
Esq. 2	Epoxídico	2x150	-	-	Epoxídico	100	Autopolimetante lento com tiocianato de cobre, óxido de zinco e piritiona de zinco	2x100	600	535 (39)
Esq. 3	Epoxídico	150	-	-	Epóxi vinílico	150	Autopolimetante com tiocianato de cobre e óxido de zinco	2x75	450	535 (23)

*DP - Desvio padrão

Na Tabela 1 estão descritas as características básicas dos esquemas de pintura.

2.2 Caracterização dos revestimentos orgânicos

Espessura

As espessuras dos revestimentos foram determinadas durante e após todas as aplicações, de acordo com a norma EN ISO 2808 [11] utilizando um medidor de espessura ELCOMETER 300 SP.

Caracterização morfológica e química por SEM/EDS, FTIR e XRD

A caracterização morfológica e química elementar dos diferentes esquemas de pintura foi realizada com recurso a um microscópio electrónico de varrimento *Phillips XL 30 (FEG-SEM)* com espectrómetro de dispersão de energias associado (SEM/EDS). A observação englobou amostras em secção transversal, as quais foram preparadas com resina a frio, tendo sido posteriormente revestidas com uma fina película de ouro (Au), num Evaporador de vácuo, modelo JEOL JLC 100, de modo a conferir condutibilidade às mesmas.

Relativamente às tintas líquidas, os veículos fixos foram analisados por espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de acordo com a norma ASTM D2621-87 [12], utilizando-se um espectrómetro *Nicolet Magna System 560*, na gama espectral entre 4000 – 400 cm⁻¹. Para o registo dos espectros foi utilizada a técnica de pastilha de KBr. A aquisição e processamento dos resultados foram efectuados através do software “Omic”. Os produtos de corrosão e de degradação dos revestimentos foram preparados por homogeneização antes da análise por XRD. Os produtos cristalinos foram analisados recorrendo a um difratómetro Rigaku-Geigerflex (Modelo- D/MAX III C, Japan) com radiação de Cu Kα (45 KV, 20 mA, velocidade de varrimento 1,2°/min no intervalo angular 2θ = 3° a 123°. Utilizou-se o software Data Scan 3.2 para a aquisição dos espectros e o software Jade 9.0 para o processamento e identificação dos picos.

Avaliação da degradação dos revestimentos

A avaliação da degradação dos revestimentos foi feita por observação visual e/ou com recurso a lupa estereoscópica de acordo com a norma NP EN ISO 4628 [13 - 16].

2.3 Avaliação da proteção anticorrosiva em laboratório

Resistência ao nevoeiro salino neutro

O ensaio de resistência ao nevoeiro salino neutro foi realizado durante 4680 horas de exposição numa câmara da marca *Erichsen modelo 606* de 400 L, segundo a norma EN ISO 9227 [14]. Em duas das 4 réplicas de cada um dos esquemas de pintura, foram introduzidos danos em forma de corte até ao substrato segundo a EN ISO 9227 [17] e ISO 17872 [18].

Resistência à imersão em água do mar artificial

O ensaio de resistência à imersão em água do mar artificial foi realizado de acordo com a norma NP EN ISO 2812-2 [19] fazendo uso de uma montagem experimental constituída por tinas com capacidade de aquecimento e arejamento. O ensaio realizou-se com água do mar artificial preparada segundo a norma NP EN ISO 15711 [20], à temperatura de (40 ± 1) °C. Foram usadas neste ensaio 7 réplicas, 3 provetes sem introdução de danos, 2 com introdução de danos em forma de corte de acordo com EN ISO 9227 [17] e ISO 17872 [18] e 2 em forma de furo sendo este efectuado de acordo com a norma NP EN ISO 15711 [20].

Resistência à delaminação catódica

O ensaio de resistência à delaminação catódica foi realizado segundo a norma NP EN ISO 15711 [20], método B. Para cada esquema de pintura foram usados 4 provetes, 2 com introdução de um defeito circular de aproximadamente 3 mm de diâmetro e os outros 2 provetes com protecção sacrificial com ânodos de zinco. O ensaio foi efectuado com água do mar artificial à temperatura de (23±2) °C.

2.4 Avaliação da protecção anticorrosiva e da eficiência anti-incrustante em exposição natural

A exposição natural foi realizada em estuário recorrendo a jangada e os suportes dos provetes construídos em material polimérico (PVC) sem introdução de qualquer estrutura ou componente metálico, de acordo com a norma ISO 11306 [21]. A caracterização química da água do local foi realizada através de recolhas trimestrais durante um período de 3 anos. Numa das 3 réplicas de cada um dos esquemas de pintura foram efectuados danos (cortes) nos revestimentos até ao substrato com uma largura de 1 mm, segundo a EN ISO 9227 [17] e EN ISO 17872 [18].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espessura

A seleção das réplicas de cada um dos esquemas de pintura foi efectuada de acordo com as espessuras dos revestimentos de modo a não existirem diferenças significativas nas espessuras totais (Tabela 1).

Caracterização morfológica e química

Todos os estudos efectuados por FTIR no veículo fixo de cada um dos produtos de pintura do primário, sub-capa e selantes comprovam que são produtos com resinas epoxi-fenólicas com/sem amidas. No caso do selante do esquema 3 não é possível confirmar a existência de grupos vinilo pois as bandas de absorção coincidem com as da resina epoxídica. No que diz respeito aos AI é extremamente difícil a interpretação dos espectros de FTIR. O AI do esquema 1 e 3 contém provavelmente uma resina natural do tipo colofónia modificada. No caso do AI 2 este parece conter uma resina fenólica modificada com "rosin" (resina natural do tipo colofónia).

A Tabela 2 resume os principais resultados obtidos da caracterização morfológica e química elementar obtida por SEM/EDS.

No primário do **esquema 1** visualizaram-se algumas fissuras

longitudinais próximas do substrato e em redor de cargas/pigmentos. As cargas/pigmentos presentes, caracterizam-se por uma distribuição pouco uniforme, simultaneamente com uma granulometria muito heterogénea. A camada de sub-capa revela uma boa aderência à camada de primário, sendo a interface primário/sub-capa somente visualizada devido às diferenças na composição química de ambas as camadas. As cargas/pigmentos embora com uma distribuição homogénea, revelam uma granulometria heterogénea. A camada de sub-capa revela uma boa aderência à camada de primário, sendo a interface primário/sub-capa somente visualizada devido às diferenças na composição química de ambas as camadas. As cargas/pigmentos embora com uma distribuição homogénea, revelam uma granulometria heterogénea. A camada de selante mostra áreas isoladas com uma aparente falta de aderência à sub-capa, pigmentos e cargas com uma distribuição uniforme. No caso da camada AI é visível a falta de coesão interna, assim como fissuras longitudinais. A análise química elementar por EDS na camada de AI identificou a presença de zinco, para além de outros elementos químicos. De acordo com a ficha de segurança o AI contém propil amino-triazina, óxido de zinco e piritiona de zinco como biocidas.

No caso da camada de primário do **esquema 2**, a qual é o resultado da aplicação de duas demãos, pode constatar-se que a 1ª demão, com um valor de espessura superior comparativamente à 2ª demão, apresenta aglomeração localizada

Tabela 2 - Micrografias em secção transversal e identificação dos elementos químicos detectados por EDS nas diferentes camadas dos esquemas de pintura.

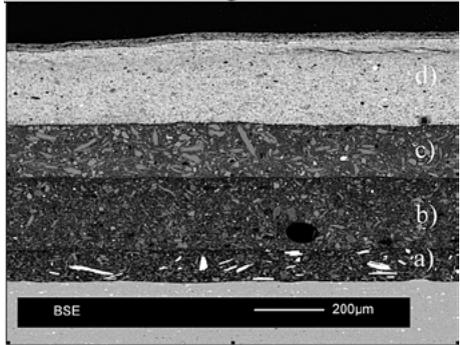
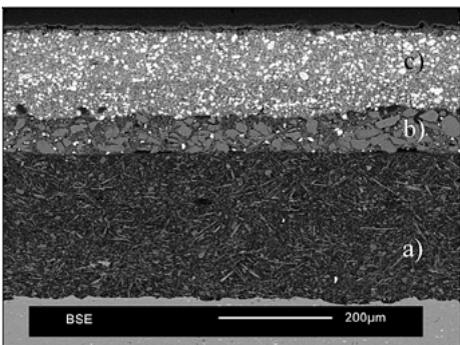
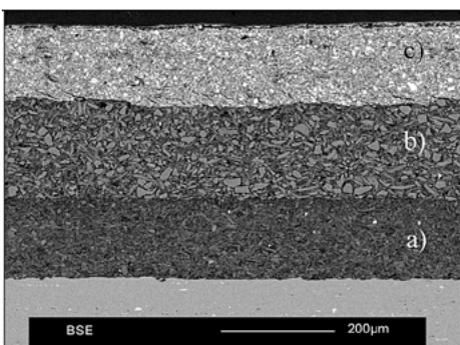
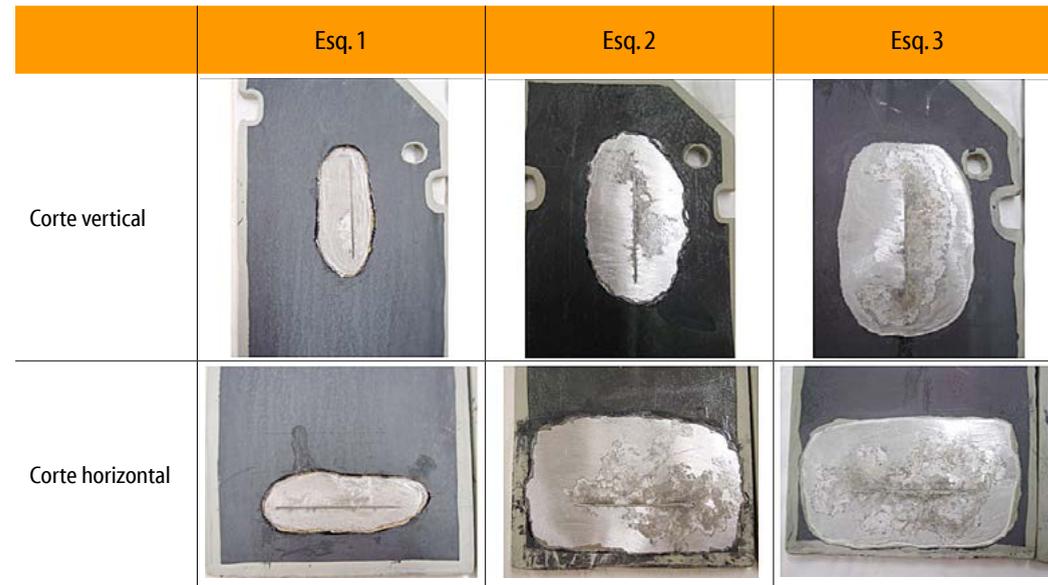
Ref.	Micrografias	Elementos químicos detectados por EDS	
		Camada	Elementos
Esq. 1		d) acabamento	O, Na, Al, Si, Ca, Zn , Fe, S
		c) selante	O, Si, Al, Ti, Fe, Cl
		b) sub-capa	O, Fe, Mg, Al, Si
		a) primário	O, Fe, Mg, Al, Si, Ti
Esq. 2		c) acabamento	O, Na, Cu , S, Ba, Zn , Cl, Si
		b) selante	O, Na, Si, Mg, S, P, Cl, S, Ba
		a) primário	O, Fe, Cr, Mn, Mg, K, Al, Si
Esq. 3		c) acabamento	O, Cu , S, Si, Fe, Zn
		b) selante	O, Mg, Al, Si, S, K, Ba
		a) primário	O, Fe, Mg, Al, Si, Ti

Tabela 3 - Registos fotográficos das zonas dos cortes, vertical e horizontal (após decapagem química), após conclusão do ensaio de resistência ao nevoeiro salino.



de cargas/pigmentos. À semelhança da camada de primário do esquema 1, mas em menor quantidade, observam-se igualmente algumas fissuras longitudinais próximas do substrato. O selante mostra um grão muito grosseiro para os pigmentos e cargas. Também se observam algumas zonas de falta de aderência ao primário. A camada de Al apresenta uma estrutura compacta e uma boa aderência à camada do selante. A análise química elementar por EDS na camada de Al identificou a presença de **cobre** e **zinco** associados, de acordo com a ficha técnica, à presença de tiocianato de cobre, óxido de zinco e piritiona de zinco.

A camada de primário do **esquema 3** revela, à semelhança do observado nos anteriores esquemas de pintura, mas de forma menos significativa, a presença de fissuras longitudinais próximas do substrato. As cargas/pigmentos apresenta uma distribuição e granulometria homogénea. A camada de selante apresenta algumas zonas com falta de aderência ao primário e ao Al. Na interface selante/Al é igualmente

possível observar a presença de algumas fissuras na camada do Al. Por EDS foi detectada na camada de Al a presença de cobre e zinco associados, de acordo com a ficha técnica, a presença de tiocianato de cobre, Bis(1-hidroxi-1H-piridino-2-tionato-O,S) de cobre e óxido de zinco.

3.1 Avaliação da proteção anticorrosiva em laboratório

Resistência ao nevoeiro salino neutro

Após 4680 horas de exposição ao nevoeiro salino foi observado lixiviação, alteração de cor e brilho e manchamento nos provetes sem corte de todos os esquemas de pintura. No entanto, observou-se corrosão filiforme em todos os provetes com corte. Neste aspecto, o esquema 1 evidenciou o melhor comportamento anticorrosivo e o esquema 3 o pior. Observou-se apenas para o esquema 3, fissuração sem direcção preferencial 5(S2), tipo mosaico. Os esquemas com Al contendo cobre (esquemas 2 e 3) revelaram o pior comportamento anticorrosivo (Tabela 3).

Tabela 4 - Registos fotográficos das zonas dos cortes, vertical e horizontal (após decapagem química), após conclusão do ensaio de resistência à imersão em água do mar artificial.



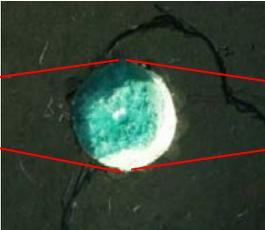
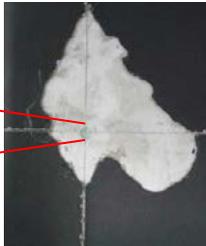
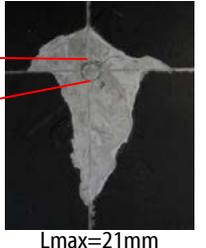
Resistência à Imersão em água do mar artificial

Após 4684 horas de imersão em água do mar artificial todos os provetes sem corte de todos os esquemas revelaram apenas lixiviação, alteração de cor e brilho e manchamento apreciável. Contudo, observou-se corrosão filiforme em torno dos cortes e furos dos esquemas 2 e 3. Neste aspecto, o esquema 1 evidenciou o melhor comportamento anticorrosivo. Observou-se também fissuração sem direcção preferencial 5(S3)b no esquema 3. Os esquemas de pintura com Al contendo cobre (esquemas 2 e 3) revelaram mais uma vez o pior comportamento anticorrosivo (Tabela 4).

Resistência à delaminação catódica

Como se pode observar pela Tabela 5, os resultados do ensaio de resistência à delaminação catódica nos provetes sem ânodo, após 28 semanas, mostram que o esquema 1 apresenta melhor resistência.

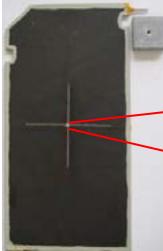
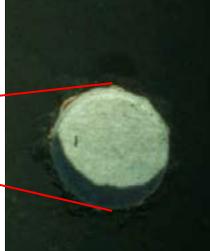
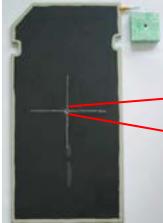
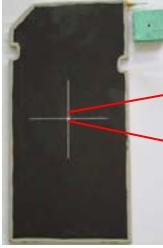
Tabela 5 - Registos fotográficos dos provetes sem ânodo e da zona do dano artificial (furo) antes e após destacamento, após ensaio de resistência à delaminação catódica durante 28 semanas.

	Geral	Provete com dano artificial	Após destacamento
Esq.1			 Lmax=3,2mm
Esq.2			 Lmax=22mm
Esq.3			 Lmax=21mm

Neste esquema apenas se observou corrosão do alumínio no furo e ligeira diminuição na aderência (3,2 mm de destacamento). Os esquemas 2 e 3 têm comportamento semelhante. Ambos os furos estão cobertos com produtos de corrosão de cor azul/verde. Estes produtos são compostos por elementos com origem na camada Al. Ambos os esquemas evidenciaram delaminação e alguma corrosão filiforme junto ao furo. Nota-se uma perda significativa de aderência em ambos os esquemas (destacamento de 22 e 21 mm de revestimento, respectivamente).

Contudo, quando o ensaio é realizado em provetes com ânodos de zinco não se observam diferenças entre os 3 esquemas (Tabela 6) observando-se globalmente um melhor comportamento devido à protecção catódica conferida pelos ânodos. Não ocorreu perda de aderência uma vez que não foi registado qualquer destacamento para nenhum dos esquemas de pintura. Contudo, os furos artificiais e os ânodos dos esquemas 2 e 3 estão cobertos com produtos cristalinos constituídos fundamentalmente por cloreto de cobre (identificação realizada por XRD).

Tabela 6 - Registos fotográficos dos provetes com ânodo e da zona do dano artificial (furo), após ensaio de resistência à delaminação catódica durante 28 semanas.

	Geral	Provete com dano artificial
Esq.1		
Esq.2		
Esq.3		

3.2 Avaliação da protecção anticorrosiva e da eficiência anti-incrustante em exposição natural
Como se pode verificar pela Tabela 7, após dois anos de exposição natural em estuário verificou-se claramente que, no esquema 1, houve maior incrustação de algas verdes e castanhas, presença de briozoários e esponjas. No esquema 2 observaram-se principalmente algas castanhas e no esquema 3 apenas algas verdes em áreas muito isoladas. Os 2 Al com cobre (esquemas 2 e 3) mostraram a maior

Tabela 7 - Registos fotográficos dos provetes após dois anos de exposição em estuário, antes e após lavagem e após decapagem dos revestimentos na zona dos cortes.

	Esq. 1	Esq. 2	Esq. 3
Antes da lavagem			
Após lavagem			
Após decapagem dos revestimentos na zona dos cortes			

eficiência Al onde o esquema 3 mostrou a maior eficiência. Relativamente à protecção anticorrosiva dos 3 esquemas só foi possível tirar conclusões sobre os provetes com danos onde foram precisamente estes esquemas (2 e 3) que apresentaram o pior comportamento anticorrosivo. Nos provetes com corte, o esquema 1 teve a melhor e o esquema 3 a pior protecção anticorrosiva. Este esquema 3 mostrou, à volta dos cortes, muitos empoamentos (S5), desde o corte até às arestas. Após a decapagem observou-se a superfície de alumínio totalmente coberta com produtos de corrosão. Por XRD identificou-se a presença de produtos de corrosão do alumínio, tais como $AlO(OH)$ (bhomite/diaspore) e $Al(OH)_3$ (Gibbsite).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Nos últimos anos têm-se verificado grandes desenvolvimentos de IDI para obtenção de tintas com uma melhor eficiência anti-incrustante em total concordância com a legislação ambiental. Contudo, ainda não existem verdadeiras alternativas isentas de biocidas principalmente para estruturas fixas e para embarcações de baixa velocidade. Assim, os grandes fabricantes continuam a comercializar alternativas ambientalmente aceitáveis, a “velha” alternativa de usar tintas Al à base de cobre.

Os resultados obtidos neste estudo com esquemas de pintura usados comercialmente permitiram constatar que os resultados de exposição natural são muito semelhantes aos obtidos através dos ensaios laboratoriais para todas as amostras com danos nos revestimentos, nomeadamente para os ensaios de nevoeiro salino, imersão em água

do mar sintética e de delaminação catódica (sem ânodo). Constatou-se igualmente que os dois esquemas com anti-incrustantes formulados com compostos com cobre, evidenciaram a melhor eficiência antivegetativa do que o Al isento de cobre e com piritiona de zinco como biocida. Também ficou provado que os Al com cobre não parecem ser os mais indicados para protecção de estruturas de alumínio uma vez que conduzem a fenómenos de corrosão galvânica, nomeadamente em estruturas que estejam sujeitas a danos nos revestimentos e onde simultaneamente não seja garantida uma eficiente protecção catódica.

Resultados recentes sugerem que as quantidades de zinco e de cobre libertadas pelas tintas Al conduzem a concentrações tóxicas em áreas com maior densidade de embarcações. Neste momento equaciona-se a imposição de novas regulamentações relativamente ao uso destes Al com compostos com cobre e com zinco [22-23].

Na última década tem-se desenvolvido e utilizado com muita frequência tintas Al com silicone [10]. No entanto, embora estas formulações sejam muito eficientes [24], conduzem a vários problemas durante a aplicação dos produtos (contaminações locais), assim como têm custos mais elevados, baixa resistência mecânica e maiores custos da manutenção.

Recentes avanços em nanotecnologia e na ciência de polímeros e o desenvolvimento de superfícies “bioinspiradas” na natureza, nomeadamente no recurso a proteínas, bactérias e organismos marinhos têm e terão, num futuro próximo, um impacto significativo sobre o desenvolvimento de uma nova geração de revestimentos ecológicos marinhos [9-25].

Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa TRANSTEJO e restantes parceiros do projecto Protejo – *Protecção Anticorrosiva de Embarcações em Alumínio do Tejo* pelo apoio financeiro e por todas as facilidades concedidas para a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] B. Richter and S. Weber, *Mater. Corros.*, 50, 282-288 (1999).
- [2] D. Heinz, B. Richter and S. Weber, *Mater. Corros.*, 51, 407-412 (2000).
- [3] H. Ezuber, A. El-Houd and F. El-Shawesh, *Mater. Design*, 29, 801-805 (2008).

- [4] D. A. Shifler, *Corros. Sci.*, 47, 2335-2352 (2005).
- [5] E. Almeida, T. C. Diamantino and O. Sousa, *Prog. Org. Coat.*, 59, 2-20 (2007).
- [6] N. S. Kim, W. J. Shim, U. H. Yim, S. Y. Ha, J. G. An and K. H. Shin, *J. Hazard Mater.*, 192, 634-642 (2011).
- [7] M. A. Champ, *Mar. Pollut. Bull.*, 46, 935-940 (2003).
- [8] L. Gipperth, *J. Environ. Manage.*, 90, S86-S95 (2009).
- [9] I. Banerjee, R. C. Pangule, and R. S. Kane, *Adv. Mater.*, 23, 690-718 (2011).
- [10] S. A. Kumar, A. Sasikumar, *Prog. Org. Coat.*, 68, 189-200 (2010).
- [11] EN ISO 2808:2007. (Paints and varnishes - Determination of film thickness), CEN, Brussels, Belgium (2007).
- [12] ASTM D2621-87 (2005). (Standard test method for Infrared Identification of vehicle solids from solvent-reducible paints), ASTM International, West Conshohocken, USA (2005).
- [13] NP EN ISO 4628-1:2005. (Tintas e vernizes. Avaliação da degradação de revestimentos. Designação da quantidade e dimensão de defeitos e da intensidade das alterações uniformes de aspecto. Parte 1: Introdução geral e sistema de designação), IPQ, Caparica, Portugal (2005).
- [14] NP EN ISO 4628-2:2005. (Tintas e vernizes. Avaliação da degradação de revestimentos. Designação da quantidade e dimensão de defeitos e da intensidade das alterações uniformes de aspecto. Parte 2: Avaliação do grau de empolamento), IPQ, Caparica, Portugal (2005).
- [15] NP EN ISO 4628-4:2005. (Tintas e vernizes. Avaliação da degradação de revestimentos. Designação da quantidade e dimensão de defeitos e da intensidade das alterações uniformes de aspecto. Parte 4: Avaliação do grau de fissuração), IPQ, Caparica, Portugal (2005).
- [16] EN ISO 4628-8:2012. (Paints and varnishes. Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. Part 8: Assessment of degree of delamination and corrosion around a scribe or other artificial defect). CEN, Brussels, Belgium (2012).
- [17] EN ISO 9227:2012. (Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests), CEN, Brussels, Belgium (2012).
- [18] EN ISO 17872:2007. (Paints and varnishes. Guidelines for the introduction of scribe marks through coatings on metallic panels for corrosion testing), CEN, Brussels, Belgium (2007).
- [19] NP EN ISO 2812-2:2009. (Tintas e vernizes. Determinação da resistência aos líquidos. Part 2: Método de imersão em água), IPQ, Caparica, Portugal (2009).
- [20] NP EN ISO 15711:2007. (Tintas e vernizes. Determinação da resistência à delaminação catódica de revestimentos expostos à água do mar), IPQ, Caparica, Portugal (2007).
- [21] EN ISO 11306:1998. (Corrosion of metals and alloys. Guidelines for exposing and evaluating metals and alloys in surface sea water), CEN, Brussels, Belgium (1998).
- [22] E. Ytreberg, J. Karlsson and B. Eklund, *Sci. Total Environ.*, 408, 2459-2466 (2010).
- [23] M. Marcheselli, F. Conzo, M. Mauri and R. Simonini. *Aquat. Toxicol.*, 98, 204-210 (2010).
- [24] M. Nendza, *Mar. Pollut. Bull.*, 54, 1190-1196 (2007).
- [25] X. Q. Bai, G. T. Xie, H. Fan, Z. X. Peng, C. Q. Yuan and X. P. Yan. *Wear*, 306, 285–295 (2013).