



**Beatriz Figueiredo
Rodrigues da Silva**

**Tecnologia laser para limpeza de superfícies na
indústria naval**



**Beatriz Figueiredo
Rodrigues da Silva**

**Tecnologia laser para limpeza de superfícies na
indústria naval**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira, Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Florinda Mendes Costa, Professora Associada do Departamento de Física de Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais. Muito obrigada por todo o apoio.

o júri

presidente

Professor Doutor António Ferreira da Cunha

Professor Auxiliar com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

orientador

Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira

Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

arguente

Professor Doutor Victor Fernando Santos Neto

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar um agradecimento ao Doutor Nuno Ferreira e à Professora Florinda Costa pelo apoio ao longo do trabalho e pela especial disponibilidade na discussão dos resultados.

À empresa NavalRia e em especial ao Engenheiro Óscar Sarabando, pela possibilidade de observar os processos de decapagem e pelo fornecimento das peças para a realização do presente trabalho.

Ao Mestre Alexandre Carvalho pelo grande apoio dado no início do trabalho e sem o qual este trabalho não seria possível.

Ao Dr. António José Fernandes pela grande ajuda e pelo tempo e paciência dispensado para ajudar na última fase do trabalho, e ao Doutor Guilherme Gaspar, pela disponibilidade e ajuda nas medidas de perfilometria ótica.

Ao Zé, por estar sempre ao meu lado.

A todos os amigos do primeiro andar do Departamento de Física por todos estes anos de partilha e de amizade.

Aos elementos da FISUA – Associação de Física da Universidade de Aveiro por estes 4 anos de crescimento, trabalho de equipa e momentos de diversão.

Um agradecimento especial aos meus pais pelo apoio incansável ao longo deste percurso.

palavras-chave

Tratamento de superfície a laser, remoção de tintas, remoção de corrosão, decapagem, laser Nd:YAG, indústria naval

resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade da aplicação da tecnologia laser como alternativa à tradicional decapagem de navios, tendo a colaboração do estaleiro naval de Aveiro, a NavalRia. O método tradicional apesar de apresentar os resultados desejados, é muito poluente, dispendioso e lento. Neste trabalho é proposta uma alternativa utilizando um laser de Nd:YAG pulsado de comprimento de onda 1064 nm para remoção da tinta e da corrosão que possa existir na chapa de um navio.

Inicialmente foram realizados testes preliminares para prova de conceito e cujos resultados obtidos indicam a eficiência do laser no processo de limpeza dos cascos de um navio.

Numa segunda fase foram estudados vários parâmetros no processamento a laser de forma a remover a espessura total da tinta, garantindo que o substrato metálico se mantém inalterado. Neste trabalho foram estudados os seguintes parâmetros de varrimento do laser: intensidade da corrente, frequência do feixe laser, velocidade da amostra e a velocidade do feixe laser. As superfícies foram caracterizadas através de microscopia ótica e eletrónica de varrimento, espectroscopia de Raman, ângulo de contacto, refletância e perfilometria ótica. Através destas técnicas foi possível aferir o efeito dos vários parâmetros estudados. Foram testadas quatro espessuras diferentes de tinta e para cada uma delas foram encontrados os parâmetros ótimos para a sua remoção.

O estudo do ângulo de contacto e da refletância permitiu concluir que para alguns casos, a superfície obtida pelo processamento a laser é mais hidrofílica, apresentando uma maior capacidade de adesão e tem uma refletância superior à superfície de referência. A rugosidade média das amostras tratadas a laser manteve-se semelhante à da superfície de referência.

Para finalizar foi testada uma situação real extrema, onde se concluiu que a potência do laser de Nd:YAG utilizado neste trabalho era insuficiente, tornando o processo muito demorado. Em alternativa, utilizou-se um laser de CO₂ de comprimento de onda de 10600 nm a operar em modo contínuo, caracterizando-se a amostra em termos da percentagem de tinta final e por perfilometria ótica. O estudo realizado permitiu constatar que o laser de CO₂ também pode ser usado na limpeza de cascos de navios. Os parâmetros ótimos experimentais obtidos foram uma velocidade do feixe de $v_f=30$ mm/s, e uma potência de 18 W.

keywords

Laser surface treatment, paint removal, corrosion removal, blast cleaning, Nd:YAG laser, naval industry

abstract

The main objective of this work was to study the viability of laser technology as an alternative to the blast cleaning method of ships, with the collaboration of the Aveiro shipyard, NavalRia. The traditional method despite ensuring the desired results, is very polluting, expensive and slow. The alternative proposed in this work is using a pulsed Nd:YAG laser with a wavelength of 1064 nm to remove paint and corrosion that may exist on a ship's steel plate.

Initially, preliminary tests were carried out for proof of concept and the results indicated the efficiency of the laser in the process of cleaning the hulls of a ship.

In a second phase, various parameters were studied in the laser processing in order to remove the total thickness of the paint, ensuring that the metal substrate remained unchanged. The different parameters explored were: current intensity, laser beam frequency, sample velocity and laser beam velocity. The surfaces were characterized by optical and scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, contact angle, reflectance and optical profilometry. Through these techniques it was possible to evaluate the effect of the various parameters. Four different paint thicknesses were tested and for each of them the optimal parameters were found for their removal.

The study of the contact angle and reflectance allowed us to conclude that for some cases the surface obtained by laser treatment is more hydrophilic, presenting a greater adhesion capacity, and has a higher reflectance than the reference surface. The average roughness of the laser treated samples remained similar to that of the reference surface.

To finish, an extreme situation was tested, where it was concluded that the Nd:YAG laser power used in this work was insufficient, making the process very time consuming. Alternatively, a CO₂ laser with a wavelength of 10600nm operating in continuous mode was used and the samples were characterized in terms of the percentage of ink that remained on the substrate after treatment and by optical profilometry. The study showed that the CO₂ laser system can also be used to clean ship hulls. The optimum experimental parameters obtained were a laser beam velocity of $v_f = 30$ mm/s, and a power of 18 W.

Índice

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS.....	V
1. MOTIVAÇÃO.....	1
2. ESTADO DE ARTE	3
2.1 COMPOSIÇÃO DAS TINTAS NAVAIS	3
2.2 PROCESSO CONVENCIONAL DE LIMPEZA DE UM NAVIO	4
2.3 PROCESSO DE LIMPEZA A LASER	6
2.3.1 <i>Laser</i>	6
2.3.2 <i>Interação do laser com a superfície</i>	7
2.3.1 <i>Algumas aplicações do tratamento de superfícies a laser</i>	11
3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	13
3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	13
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	15
3.2.1 <i>Espetroscopia de Raman</i>	15
3.2.2 <i>Molhabilidade</i>	16
3.2.3 <i>Refletância</i>	16
3.2.4 <i>Perfilometria ótica</i>	17
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	19
4.1 PROVA DE CONCEITO: REMOÇÃO DE CORROSÃO E DE TINTA	19
4.2 ESTUDO PARA UMA ESPESSURA DE TINTA CONTROLADA	21
Caracterização do casco do navio	21
Caracterização das camadas de tinta	22
Tratamento da amostra com uma camada de tinta (espessura de 0.04 ± 0.01 mm)	24
Tratamento da amostra com duas camadas de tinta (espessura de 0.09 ± 0.02 mm)	31
Tratamento da amostra com três camadas de tinta (espessura de 0.18 ± 0.04 mm)	34
Tratamento da amostra com sete camadas de tinta (espessura de 0.51 ± 0.08 mm)	36
Caracterização química e estrutural de uma amostra tratada a laser	39
4.3 ESTUDO DE UM CASO REAL EXTREMO.....	41
4.4 HIPÓTESE DE IMPLEMENTAÇÃO DA TECNOLOGIA NA INDÚSTRIA	43
5. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO	45
REFERÊNCIAS.....	47

Lista de Figuras

Figura 1 – Número de publicações por ano com o termo “Laser Surface Treatment” no título, abstract ou keywords de acordo com o Scopus. Adaptado de [3].	1
Figura 2 – Esquema da pintura realizada num navio.	4
Figura 3 – Fotografias do processo de limpeza dos navios por jato de granalha na NavalRia.	5
Figura 4 – Material necessário para realizar a decapagem e esquema de sequência do processo e o equipamento dos trabalhadores.	5
Figura 5 – Fotografias do processo de pintura dos navios na NavalRia.	6
Figura 6 – Representação esquemática dos componentes básicos de um laser de estado sólido. 1 – Meio Ativo (cristal); 2 – Fonte de Bombeamento (lâmpada); 3 - Espelho parcialmente refletor; 4 – Espelho totalmente refletor; 5- Cavidade Ressonante.....	7
Figura 7- Esquema de níveis de energia do laser de estado sólido Nd:YAG [18].	7
Figura 8- Dependência da refletividade com o comprimento de onda [14].	8
Figura 9 – Processos térmicos na interação laser-material. a) aquecimento; b) fusão; c) vaporização; d) formação de plasma; e) ablação [17].	9
Figura 10 – Imagem de SEM das superfícies tratadas com um laser de fibra; a) original; b) 2 passagens c) 20 passagens. À direita os respetivos espectros de EDS [7]. A escala é a mesma para as três superfícies.....	11
Figura 11 – Sistema laser utilizado para a limpeza superficial. A parte sublinhada é apresentada em esquema em pormenor à direita.	13
Figura 12 – Curva da potência (W) em função da corrente (A) para o laser de Nd:YAG.	14
Figura 13 – Curva da potência em função da percentagem máxima do laser.	14
Figura 14 – Esquema do processo experimental, desde a receção das peças, aos parâmetros estudados, bem como as técnicas utilizadas para a análise das amostras.	14
Figura 15 – Diagrama dos estados de energia envolvidos da Espetroscopia de Raman.	15
Figura 16– Representação do ângulo de contacto e das tensões superficiais.....	16
Figura 17- Fotografia da esfera integradora utilizada e esquema de reflexões internas [61].	16
Figura 18 – Efeito do número de passagens e da velocidade da amostra numa peça totalmente corroída.	19
Figura 19 – Resultados do efeito da velocidade da amostra no valor relativo da refletância e na percentagem de área de corrosão após tratamento com o laser.....	19
Figura 20- Fotografia de uma peça com o primário e as zonas tratadas a laser. Gráficos dos respetivos valores de refletância relativa. Comparação entre velocidades da amostra e número de passagens. Quadrados pretos referem-se a $v_a=1$ mm/s e bolas vermelhas a $v_a=2$ mm/s.	21

Figura 21 – Resultados da análise de a) microscopia eletrônica de varrimento e EDS e de b) difração de raios-X ao casco do navio.....	22
Figura 22 – Imagem de microscópio ótico das camadas de tinta em secção transversal.	23
Figura 23 – Espectros de Raman de uma amostra de referência e das diferentes camadas de tinta. .	23
Figura 24 – Fotografia das amostras tratadas com espessura inicial de 0.04 ± 0.01 mm após o tratamento com $f=17$ kHz, $v_a=1$ mm/s e $v_f=1000$ mm/s. Efeito da intensidade de corrente. É apresentado o espectro de Raman da camada de tinta para comparação.	25
Figura 25 – Espectros de Raman retirado por Chen de várias superfícies tratadas com diferentes densidades de energia [9].	26
Figura 26 – Espectros de Raman para $I= 22$ A, em função da velocidade da amostra ($v_a=1, 2$ e 3 mm/s) e da frequência: à esquerda $f=4$ kHz; ao centro $f=17$ kHz; à direita $f=30$ kHz.	27
Figura 27 – Espectros de Raman para 25 A em função da frequência ($f=17$ e 30 kHz) e da velocidade da amostra ($v_a=1, 2$ e 3 mm/s).....	27
Figura 28 – Fotografia das amostras com espessura inicial de 0.04 ± 0.01 mm após o tratamento com 2 passagens de laser (25 A e 22 A) e os respectivos espectros de Raman, em função da velocidade da amostra e da frequência do pulso.	29
Figura 29 – Imagens de perfilometria ótica da superfície de referência e da superfície tratada com duas passagens do laser: 1ª - $I=25$ A; 2ª - $I=22$ A; $v_a=3$ mm/s; $v_f=1000$ mm/s e $f=17$ kHz.....	29
Figura 30 – Comparação entre uma e duas passagens com laser a frequências diferentes; a) Valores de ângulo de contacto; b) Valores de refletância relativos à amostra de referência.....	30
Figura 31 – Fotografia das amostras com espessura inicial de 0.09 ± 0.02 mm após o tratamento com 2 passagens de laser (25 A e 22 A) e os respectivos espectros de Raman, em função da velocidade da amostra e da frequência do pulso.	32
Figura 32 – Espectros de Raman para superfícies de espessura inicial 0.09 ± 0.02 mm tratadas com 2 passagens de laser (25 A e 22 A), em função da velocidade da amostra e do feixe laser.	33
Figura 33 - a) Valores de ângulo de contacto e b) Valores de refletância relativos à amostra de referência. Comparação entre duas velocidades da amostra e do feixe laser para frequências diferentes.	33
Figura 34 – Variação da espessura removida em função da velocidade da amostra: a) variação da intensidade de corrente para $f=30$ kHz; b) variação da frequência para $I=25$ A.	34
Figura 35 – Fotografia das amostras para uma intensidade de $I=25$ A. À direita, os espectros de Raman para as amostras realizadas com a frequência de 4 kHz.....	35
Figura 36 – Espectros de Raman em função da velocidade da amostra para $f =17$ e 30 kHz.....	35
Figura 37 – Comparação dos valores de ângulo de contacto (preto) e da refletância relativa (vermelho) para diferentes frequências e $I=25$ A, $v_a=1$ mm/s e $v_f=1000$ mm/s.	36
Figura 38 – Fotografia das amostras com espessura inicial de 0.51 ± 0.08 mm após o tratamento com $I=25$ A e $v_a=1$ mm/s. Efeito da relação entre a frequência do pulso e o número de passagens do laser.	37

Figura 39 – Espectros de Raman para as amostras tratadas com $I=25$ A; $v_a=1$ mm/s e $v_f=1000$ mm/s. À esquerda: $f=17$ kHz e duas passagens do laser. Ao centro: 17 kHz e três passagens do laser. À direita: 30 kHz e três passagens do laser.	37
Figura 40 – Fotografias das amostras e espectros de Raman para $I=25$ A; $v_a=1$ mm/s; $f=17$ kHz e 3 passagens do laser. Efeito da velocidade do feixe.	38
Figura 41 – Imagens de perfilometria ótica para as várias amostras com parâmetros fixos de $I=25$ A, $f=17$ kHz; $v_a=1$ mm/s; 3 passagens do laser. Efeito da velocidade do feixe.	38
Figura 42 – Refletância relativa em função da frequência para 3 passagens do laser com os parâmetros fixos: $I=25$ A, $v_a=1$ mm/s, $v_f=1000$ mm/s.	39
Figura 43 – Comparação por análise de DRX entre uma amostra após o processamento laser e a amostra de referência.	40
Figura 44 – Análise à superfície da amostra antes e após a passagem do laser.	40
Figura 45 – Imagem de SEM e análise elementar da amostra após o tratamento laser.	40
Figura 46- Exemplos das amostras utilizadas para o caso real extremo.	41
Figura 47 – Testes realizados para uma peça removida de um navio. $I=25$ A, $f=17$ kHz, $v_f=1000$ mm/s. a) $v_a=1$ mm/s; b) $v_a=0,5$ mm/s.	41
Figura 48- Explicação do percurso do feixe no laser de CO ₂	42
Figura 49- Amostra processada com o laser de CO ₂ com uma $v_f=30$ mm/s e variando a potência.	42
Figura 50 – Gráfico da relação entre a potência do laser e a percentagem de tinta da amostra.	42
Figura 51 – Imagens do perfilômetro ótico para a referência e para a amostra processada com $v_f=30$ mm/s, $P=40\%$	43
Figura 52 – Exemplos de sistemas de limpeza robotizados usados para limpeza de aviões. a) e b) RLCRS - <i>Robotic Laser Coating Removal System</i> [84] [85]; c) <i>Laser Coating Removal Robot</i> [87].	44

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de diferentes aplicações no tratamento de superfície a laser.	12
Tabela 2 – Especificações técnicas do laser de Nd:YAG.	14
Tabela 3 – Especificações técnicas do laser de CO ₂	14
Tabela 4 – Valores da espessura e identificação dos principais elementos de cada camada de tinta.	23
Tabela 5 – Posições dos picos/bandas de Raman (cm ⁻¹) das diferentes camadas e de alguns compostos.....	23
Tabela 6 - Parâmetros da análise de perfilometria ótica para a amostra com uma camada de tinta de 0.04±0.01 mm de espessura e tratada a laser com duas passagens.	30
Tabela 7 – Parâmetros da análise de perfilometria ótica para as amostras com uma espessura de tinta de 0.51±0.08 mm para os parâmetros fixos de I=25 A; f=17 kHz; v _a =1 mm/s.....	38
Tabela 8 – Parâmetros da análise de perfilometria ótica para as amostras processadas com o laser de CO ₂	43
Tabela 9 – Parâmetros ótimos para cada camada.....	46

1. Motivação

A **NavalRia** é um estaleiro de construção e reparação de barcos pesqueiros em Aveiro, fundado em 1978 e que em 2008 se juntou ao grupo **Martifer**. O seu crescimento permitiu conquistar os seus dois primeiros projetos de construção naval em 2008 e até à data já construiu mais de 8 embarcações, sendo o único estaleiro naval português a integrar a lista europeia de estaleiros licenciados para o desmantelamento e reciclagem de navios fora de uso [1].

O presente trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade de utilizar uma tecnologia alternativa ao processo convencional de decapagem dos navios. Atualmente as técnicas utilizadas para limpeza de tinta e corrosão nos navios passam pelo processo convencional de jato de granalha ou jato de areia, que apresentam como grande desvantagem a quantidade de resíduos poluentes produzidos, provocando poluição ambiental e constituindo um risco para a saúde dos trabalhadores [2]. Os resíduos produzidos têm de ser posteriormente tratados em locais específicos, o que origina um elevado encargo financeiro.

Neste trabalho pretendeu-se explorar a aplicação da tecnologia laser no processo de limpeza de um casco de um navio. O tratamento de superfícies recorrendo à tecnologia laser é reconhecido como um processo eficiente, e que simultaneamente apresenta também a vantagem de ser “um processo amigo” do ambiente, produzindo uma quantidade muito reduzida de resíduos.

O uso da tecnologia laser tem sido cada vez mais explorado para tratamento de superfícies com vista a várias aplicações nomeadamente marcação, texturização e limpeza nos mais diversos tipos de materiais. Na Figura 1 é possível observar o aumento do interesse no uso desta tecnologia, expresso pelo aumento do número de artigos por ano com o termo tratamento de superfícies por laser.

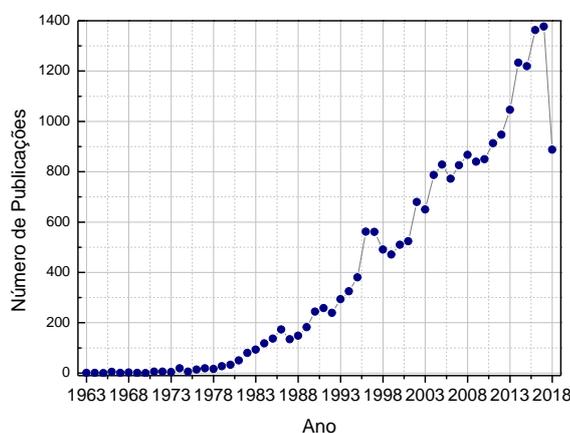


Figura 1 – Número de publicações por ano com o termo “Laser Surface Treatment” no título, abstract ou keywords de acordo com o Scopus. Adaptado de [3].

Com a introdução da tecnologia laser no processo de remoção da tinta espera-se que seja possível uma limpeza sem danificação ou alteração das propriedades do substrato do navio, uma redução dos resíduos produzidos e da poluição atmosférica associada e um trabalho mais rápido. Uma outra vantagem passa pela possibilidade de operar o laser e os seus parâmetros de processamento à distância, tornando-se num processo totalmente automatizado, resultando numa diminuição do número de trabalhadores [4]–[6].

Com o avanço dos tempos e a evolução da tecnologia, as empresas têm todo o interesse em investir em melhorias e modificações do seu processo e modo de trabalho, de modo a aumentar a produtividade face à concorrência. Cada vez mais os processos automatizados são investigados e aprimorados com o intuito de serem implementados na indústria, trazendo consigo um investimento inicial que acabará por ser compensado a médio prazo. Com base nisto, a **NavalRia**, poderá vir a ter interesse em incorporar este tipo de tecnologia no seu processo de reparação de navios.

Deste modo, ao longo deste trabalho vai ser explorado um processo alternativo de limpeza dos navios recorrendo à tecnologia laser. Com o objetivo de encontrar os parâmetros ótimos para este tipo de tratamento foram analisados vários parâmetros do laser, nomeadamente a intensidade de corrente do laser, a frequência do pulso, a velocidade da amostra, a velocidade do feixe e o número de passagens. A interação do laser e dos diferentes parâmetros nas superfícies corroídas foi estudada, bem como para superfícies com diferentes camadas de tinta de espessura controlada e ainda um caso real extremo.

Este documento encontra-se dividido em cinco capítulos, sendo este o primeiro em que se apresenta a motivação para a realização do trabalho. No capítulo seguinte faz-se uma descrição do processo convencional utilizado na **NavalRia** e apresenta-se o processo proposto de limpeza a laser. No terceiro capítulo são explicados o procedimento experimental e as técnicas de caracterização utilizadas no decorrer do estudo com o objetivo de analisar as amostras tratadas. No penúltimo capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim são apresentadas as conclusões deste estudo e sugerem-se algumas propostas de trabalho futuro.

2. Estado de arte

Um dos principais problemas da indústria naval é o aparecimento de corrosão, que tanto afeta os navios como outras estruturas que operam dentro do mar. No caso dos navios, os danos provocados pela corrosão podem ser tão graves que podem levar à ocorrência de acidentes [7]. Por este motivo é necessário tomar medidas de prevenção e controlo. Estas medidas vão desde a escolha dos materiais de construção, aos materiais de revestimentos e de proteção do navio e devem ser considerados em todos os estágios da vida deste [8]. A escolha do material de revestimento é uma das medidas mais importantes, sendo necessário revestimentos de qualidade elevada que permitam manter o aço nas suas condições, mesmo operando em condições adversas. Também a pintura deve ser de elevada qualidade, para prevenir a degradação e corrosão do aço [7], [9]. Um processo igualmente importante passa por garantir uma boa qualidade de pintura, iniciando-se com uma boa decapagem e limpeza do metal [9], a qual deve ser realizada de acordo com as normas de decapagem requeridas pela ISSO 8501 [7].

2.1 Composição das tintas navais

Uma tinta consiste numa mistura de vários materiais, cada um com certas especificações e propriedades, sendo os três componentes básicos: o aglutinante, que serve de base para as tintas e representa o maior ingrediente nas tintas, o solvente e os pigmentos. Em concentrações mais baixas podem existir também alguns aditivos [10]–[12].

O aglutinante é predominante para a determinação das principais características tanto físicas como químicas do revestimento de tinta. Geralmente as tintas são nomeadas de acordo com o tipo de aglutinante, por exemplo tintas *epoxy* [10].

Os solventes são normalmente água ou solventes orgânicos e são utilizados para facilitar a aplicação da tinta [11]. A sua função passa por dissolver o aglutinante e reduzir a viscosidade da tinta. Após a aplicação da tinta no substrato o solvente evapora conferindo à tinta a sua característica sólida. Os solventes podem ser divididos em três categorias: verdadeiros, latentes e diluentes. Os solventes verdadeiros são líquidos que se dissolvem no aglutinante e são completamente compatíveis com este. Os outros, por sua vez, não são verdadeiros solventes, no entanto, os latentes quando misturados com um solvente verdadeiro melhoram a capacidade de dissolução deste último. Os solventes diluentes quando misturados com um solvente verdadeiro permitem a redução do custo da aplicação do solvente na tinta [10].

Os pigmentos, substâncias sólidas dispersas ao longo da camada de tinta, fornecem características como a cor e a opacidade. Para as tintas de acabamento final as partículas apresentam tamanhos de 5-10 μm , enquanto que, para as tintas de proteção, como os primários, as partículas têm aproximadamente 50 μm [10]. Os pigmentos podem ser divididos em várias categorias, entre as quais os pigmentos anticorrosivos, de barreiras ou de coloração. Os primeiros servem para prevenir a corrosão por meios químicos e eletroquímicos. Os segundos servem para aumentar a impermeabilidade da tinta. Os terceiros servem para dar uma cor permanente à camada de tinta [11].

Os aditivos são pequenas substâncias que, sendo adicionados à tinta, permitem a modificação de certas propriedades, como por exemplo: redução do tempo de secagem, aumento da flexibilidade da

tinta, prevenção da corrosão, texturização da camada ou aumento da estabilidade da tinta à radiação UV [11].

Para o caso das tintas navais, a pintura costuma ser realizada por 3 camadas: o primário, camadas intermédias e camada de acabamento [12]. Por cima da chapa de aço naval é aplicada uma camada de proteção, o *showprimer*, que é depositada após o processo de fabrico para proteger a chapa da corrosão. A camada do primário é pintada por cima do *showprimer* e a sua principal função é molhar a superfície para permitir uma boa adesão às camadas de tinta posteriores. Esta camada tem de ser também inibidora da corrosão para proteger o aço caso a tinta, com o passar do tempo, escame acabando por revelar a superfície metálica. Normalmente são utilizados *showprimers* e primários ricos em zinco. As camadas intermédias têm como principal função dar uma determinada espessura ao revestimento. Quanto maior a espessura, mais tempo de vida o revestimento tem. A pintura de camadas de tinta altamente pigmentadas permite reduzir a permeabilidade tanto do oxigénio como da água e a incorporação de pigmentos como o óxido de ferro reduz a penetração da humidade da atmosfera e melhora a resistência da tinta. Por último, as camadas de acabamento conferem à tinta o seu aspeto final e dependendo das condições de exposição que o sistema vai encontrar têm de o proteger da radiação UV, dos poluentes tanto atmosféricos como os encontrados na água, entre outros [12]. Na Figura 2 é apresentado um esquema de resumo do processo de pintura de um navio.

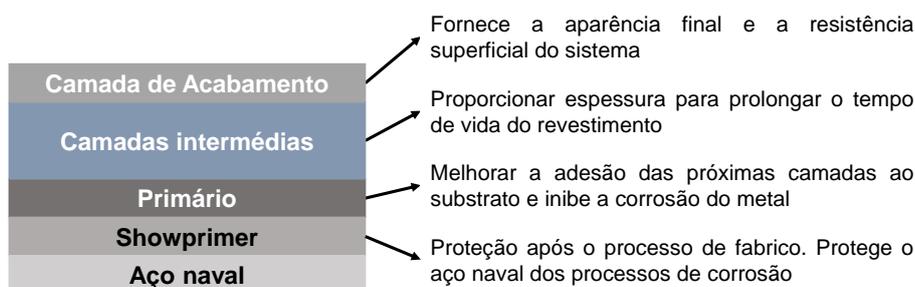


Figura 2 – Esquema da pintura realizada num navio.

Na **NavalRia**, quando uma chapa vem da fábrica com o *showprimer*, a pintura é realizada através do esquema apresentado na Figura 2. Após a primeira decapagem, e como esta não é seletiva remove todas as camadas depositadas no aço naval, retirando assim todas as camadas de proteção, inclusive o *showprimer*. No processo de pintura após uma decapagem o *showprimer* já não é aplicado, sendo apenas aplicado o primário prevenindo assim a corrosão do metal.

2.2 Processo convencional de limpeza de um navio

O processo convencional utilizado para a limpeza de um navio passa por cinco etapas; 1 – Lavagem com jato de água; 2 - Decapagem (jato de areia, granalha, água); 3 - Lavagem com jato de água doce; 4 – Aplicação do primário; 5 – Pintura.

A primeira lavagem com jato de água serve para remover todos os crustáceos e reduzidos marítimos que o navio possa ter. A remoção da camada de tinta, decapagem, é feita geralmente com jatos de granalha (partículas de aço) ou jato de areia. Estes métodos garantem os requisitos desejados pela indústria, contudo o seu uso e o armazenamento podem provocar riscos para a saúde, tanto dos trabalhadores que fazem o seu manuseamento como para o meio ambiente [13]. Estas técnicas são vantajosas em termos económicos, contudo são também muito poluentes devido aos resíduos secundários que provocam [7]. Para além disso, os resíduos resultantes da extração da tinta têm de ser tratados, o que por sua vez implica um grande encargo financeiro [9].

Na **NavalRia**, os navios são decapados com um jato de granalha, que, quando comparado com o jato de areia gera menos resíduos. Na Figura 3, observa-se o processo de decapagem de um navio ao longo dos dias, sendo utilizadas duas equipas, uma de cada lado do navio.

Dia 1



Dia 4



Figura 3 – Fotografias do processo de limpeza dos navios por jato de granalha na NavalRia.

Ressalva-se que na Figura 3, a superfície do navio decapado no último dia, devido à ocorrência de chuvas durante o processo, já apresentava zonas com uma elevada corrosão (zonas acastanhadas). Estas zonas são limpas novamente antes do processo de pintura. No entanto, a cor mais cinzenta deve-se ao facto do navio ter sido lavado com água doce para gerar uma ligeira oxidação, de modo a promover a adesão da camada do primário que será pintada posteriormente. Para este navio o processo de decapagem demorou 4 dias, demonstrando a dificuldade do processo. Este processo pode ter uma duração superior, dependendo da espessura de tinta a remover.

Na Figura 4 são apresentados uma imagem e um esquema de todo o equipamento necessário ao processo de decapagem e o equipamento de proteção dos trabalhadores.



Figura 4 – Material necessário para realizar a decapagem e esquema de sequência do processo e o equipamento dos trabalhadores.

Para a realização de um trabalho de decapagem são necessários vários instrumentos entre eles um compressor e um secador de ar para cada sistema de decapagem. Por fim é necessário ter também uma zona de carga de granalha. Para além de serem necessários muitos equipamentos, estes têm também um tamanho considerável o que não permite que este processo seja feito com muita flexibilidade. Já os operadores da decapagem têm de ter equipamento de proteção próprio, constituído por um fato, um capacete e uma máscara, dado tratar-se de um processo agressivo e bastante poluente.

Depois da decapagem, o navio é novamente limpo com jato de água doce para retirar todos os resíduos que possam ter ficado da decapagem e para criar uma leve camada de oxidação. Seguindo o processo de pintura, apresentado na Figura 6.



Figura 5 – Fotografias do processo de pintura dos navios na NavalRia.

Em primeiro lugar é feita a pintura de uma camada de primário que serve de proteção e de base para a pintura das camadas de tinta, fornecendo também proteção contra a corrosão da chapa. No casco utilizam-se cinco camadas de tinta para obter uma maior espessura de maneira a conferir maior proteção, enquanto que no topo do navio se pintam apenas três camadas. A Figura 5 mostra que ao final do primeiro dia de trabalhos, para além da camada de primário, já tinha sido pintado o casco do navio. No final do segundo dia de trabalhos o navio já se encontra com algumas camadas de tinta e já se pode ver o aspeto final. Nos dias seguintes são realizadas as pinturas das últimas camadas. Em geral, um processo completo de pintura dura geralmente entre 4 dias a uma semana, dependendo do tamanho do navio, podendo haver atrasos relacionados com as alterações meteorológicas, dada a impossibilidade de realizar este processo com chuva.

2.3 Processo de Limpeza a Laser

2.3.1 Laser

A palavra **LASER** vem do acrónimo “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”, que significa ampliação da luz por emissão estimulada de radiação. O processo de emissão estimulada é a base para o funcionamento de um LASER e foi descoberto por Albert Einstein [14]. A emissão estimulada e os trabalhos publicados por Einstein entre 1916 e 1917 serviram de base para, em 1957 Charles H. Townes criar um dispositivo micro-ondas que usava a emissão estimulada para amplificação do sinal ao qual chamou **MASER** “*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*” [14]. Após a invenção do MASER tentou-se aplicar o mesmo princípio a outros tipos de radiação o que levou a que, em 1960 Theodore Mainman inventasse o primeiro laser de rubi por [14]. Em 1961 Ali Javan, William Bennet Jr. e Donald Herriott inventarem o primeiro laser gasoso [15] e em 1962 Robert Hall inventou o laser semiconductor [16].

Dependendo da natureza do meio ativo, os lasers são divididos em 4 categorias: laser de estado sólido, lasers gasosos, lasers semicondutores e lasers dye [17]. Os lasers de estado sólido são caracterizados por um meio ativo que por norma é um cristal cilíndrico e contém uma pequena percentagem de iões dopantes [18]. Nesta categoria os lasers mais utilizados são os de Nd:YAG. Nos lasers gasosos, como o nome indica o meio ativo é um gás. Nesta categoria estão incluídos os lasers de CO₂ e de excímeros [17]. No caso dos lasers semicondutores, estes usam como meio ativo um material semiconductor e são baseados na recombinação radiativa de portadores de carga [17]. Os lasers dye utilizam como meio ativo um corante orgânico, normalmente em solução líquida. Os lasers

são constituídos por 3 componentes essenciais: meio ativo, fonte de bombeamento e a cavidade ressonante. O meio ativo constitui o conjunto de átomos, moléculas ou iões capazes de emitir radiação, enquanto que a fonte de bombeamento consiste no elemento capaz de emitir energia para o sistema e excitar os elementos do meio ativo. Já a cavidade ressonante é o espaço entre os dois espelhos do laser, um totalmente refletor e outro parcialmente refletor onde o feixe de luz é refletido sucessivamente [14]. Na Figura 6 é apresentado um esquema dos componentes básicos de um laser.

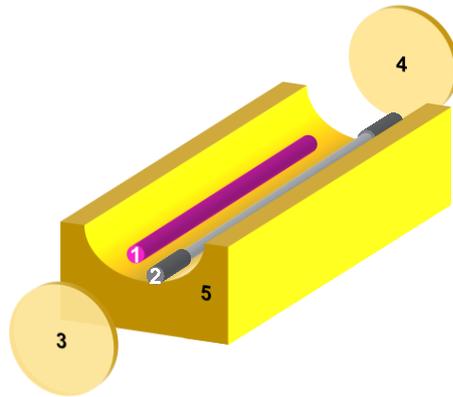


Figura 6 – Representação esquemática dos componentes básicos de um laser de estado sólido. 1 – Meio Ativo (cristal); 2 – Fonte de Bombeamento (lâmpada); 3 - Espelho parcialmente refletor; 4 – Espelho totalmente refletor; 5- Cavidade Ressonante.

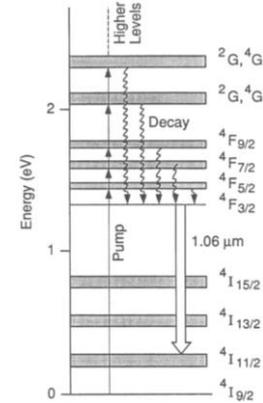


Figura 7- Esquema de níveis de energia do laser de estado sólido Nd:YAG [18].

O laser Nd:YAG consiste num cristal de $Y_3Al_5O_{12}$ denominado YAG dopado com iões Nd^{3+} . Normalmente a dopagem é de 1 a 2% de iões de neodímio [19]. O cristal e lâmpada estão dispostos lado a lado na cavidade refletora o que permite um maior número de reflexões do feixe laser. O esquema de bombeamento deste tipo de lasers baseia-se num bombeamento de 4 níveis, Figura 7. A excitação através da lâmpada para níveis de energia elevados, permite o decaimento não radiativamente para o nível $4F_{3/2}$. A transição laser de comprimento de onda 1064 nm dá-se entre o nível $4F_{3/2}$ e o $4I_{11/2}$ [18].

Neste trabalho foi utilizado um laser de estado sólido Nd:YAG. Esta escolha prende-se com a natureza do substrato utilizado e com a facilidade de introdução deste tipo de laser na indústria. Para um substrato metálico, os comprimentos de onda menores são mais absorvidos [14]. Além disso, este tipo de laser permite o acoplamento de uma fibra ótica à saída do laser, possibilitando um manuseamento facilitado e flexível por parte do operador. Relativamente à comparação entre o laser de Nd:YAG e outros tipos de laser, Katherine Liu realizou uma experiência onde testava vários tipos de laser na tentativa de remover tinta de graffiti. Neste estudo, ela concluiu que para um substrato metálico, um laser pulsado de Nd:YAG tinha a capacidade de remover 20 μm com um único pulso, enquanto que um laser de CO_2 necessitava de vários segundos para obter o mesmo tipo de resultados, concluindo que os lasers pulsados Nd:YAG eram os mais eficientes para esta aplicação [20]. Comparativamente a outros tipos de laser este também é mais económico [20].

2.3.2 Interação do laser com a superfície

A interação da radiação eletromagnética do laser com a superfície do material pode dar origem a vários fenómenos, entre os quais se destacam a reflexão, a absorção, a transmissão e a dispersão. Entre estes fenómenos, a absorção por parte do material é o efeito mais desejado para a aplicação

aqui pretendida. Contudo, é de salientar que o tipo de interação depende não só do tipo de laser e dos seus parâmetros mas também do material com o qual interage [17].

A absorção da radiação por um material provoca um aumento da energia das partículas carregadas no interior deste, levando à geração de calor através da excitação das partículas. É possível exprimir a radiação absorvida através da lei de Beer-Lambert onde I_0 é a radiação incidente, $I(z)$ a intensidade da radiação a uma certa profundidade z e μ o coeficiente de absorção,

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z}. \quad (1)$$

Para além da absorção é também importante introduzir a absorvância. Esta grandeza traduz a fração de radiação incidente que é absorvida através de incidência normal. Para materiais transparentes esta grandeza define-se como [14]

$$A = 1 - (T + R), \quad (2)$$

onde T representa a transmitância e R a refletividade do material e para materiais opacos traduz-se em,

$$A = 1 - R, \quad (3)$$

onde R é definida por

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

sendo n o índice de refração e k o coeficiente de extinção que são específicos do material [21].

Sabendo que tanto n como k são funções do comprimento de onda é fácil de concluir que tanto a refletividade como a absorvância dependem desse parâmetro [17], [21].

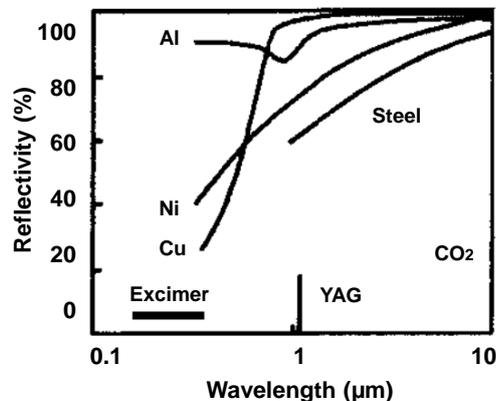


Figura 8- Dependência da refletividade com o comprimento de onda [14].

A Figura 8 apresenta a dependência da refletividade com o comprimento de onda para vários metais. Desta figura verifica-se que os materiais metálicos têm mais refletividade para comprimentos de onda maiores, ou seja, absorvem mais em comprimentos de onda mais curtos [14], [17]. Isto indica que para se conseguir a máxima absorção por parte de um material metálico é necessário trabalhar numa gama de menores comprimentos de onda.

Como já mencionado anteriormente, a absorção da radiação converte a energia em calor que por sua vez é conduzido dentro do material. Dependendo da quantidade de calor há possibilidade de ocorrer vários efeitos físicos no material, nomeadamente o aquecimento, a fusão e a vaporização. Para além dos efeitos físicos podem ocorrer alterações como a ionização do vapor havendo assim formação de plasma. Por fim, podem existir alterações fotoquímicas do material o que pode provocar a ablação

da superfície. Na Figura 9 encontra-se representado um esquema dos principais efeitos térmicos provocados pela radiação laser.

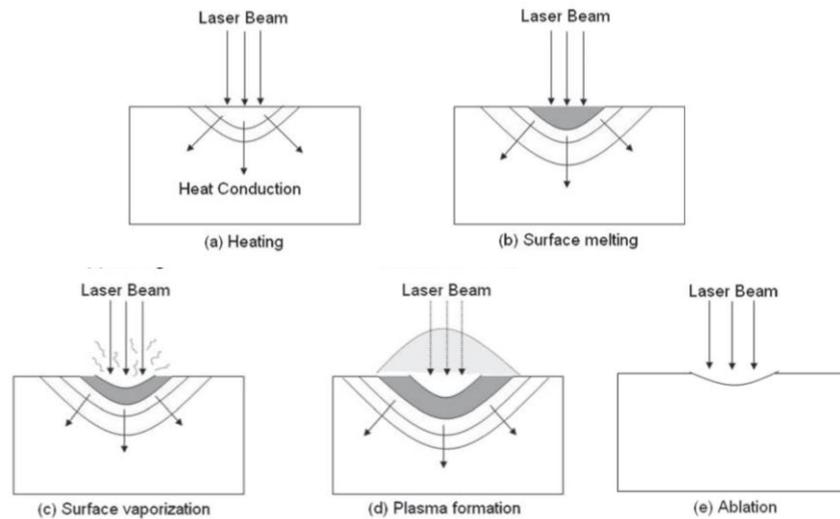


Figura 9 – Processos térmicos na interação laser-material. a) aquecimento; b) fusão; c) vaporização; d) formação de plasma; e) ablação [17].

Os processos predominantes para o presente trabalho são a ablação e a vaporização. Para uma densidade de energia elevada, a superfície pode atingir um valor de temperatura muito elevado acabando por provocar a evaporação do material. Este fenómeno depende da condutividade térmica do material e calor específico do material [17]. A ablação pode ser dividida em 2 tipos: fotoquímica ou fototérmica. Geralmente o processo fototérmico é dominante para ablações de substratos metálicos enquanto que o mecanismo fotoquímico é predominante para ablações de polímeros [22]. Quando a energia do fóton é maior que a energia de coesão do revestimento a ser removido, esta é capaz de quebrar as ligações sendo este processo designado por ablação fotoquímica [23]. No caso do processo fototérmico, a energia do laser é absorvida no material e o conseqüente aumento da temperatura torna mais fácil a ablação do material por stress térmico. A maioria das tintas apresenta uma elevada capacidade de absorção para a radiação ultravioleta, fazendo com que a radiação seja absorvida quase na totalidade apresentando uma ablação térmica quase total. No entanto, para a radiação infravermelha, a capacidade de absorção já não é tão elevada, origina a que a ablação seja térmica e mecânica. Para os casos onde a espessura da tinta é reduzida, a radiação pode ter a capacidade de penetrar até à interface tinta-substrato, aquecendo o substrato, e levando à sua expansão e posterior criação de um onda de choque que faz com que a camada de tinta seja removida [23].

A ablação é um processo já muito utilizado em várias aplicações como a gravação, marcação, deposição de filmes finos e limpeza da superfície [24]. Em termos de vantagens pode-se dizer que é um processo seco e os resíduos são facilmente removíveis através de sucção tornando-o um processo sem contaminação. Além disso, é um método que pode ser controlado remotamente e que consegue remover apenas a camada superficial evitando danos nos substratos, contrariamente à limpeza mecânica ou por produtos químicos [23]. As aplicações práticas passam desde a limpeza de navios e aviões [5] até à descontaminação de materiais em centrais nucleares [24].

Para o caso específico deste trabalho onde se pretende remover tinta, é necessária uma escolha adequada do tipo de laser e dos parâmetros de processamento. Contudo, é importante salientar que se quer apenas remover uma camada superficial, deixando o substrato intacto.

Os parâmetros mais críticos do laser são: comprimento de onda, a duração e energia do pulso, a velocidade do feixe laser e distância focal [4] [25]. Sabendo que as tintas se comportam como materiais dielétricos e não têm elétrons livres, o comprimento de onda é um dos parâmetros mais importantes a definir pois geralmente as tintas não absorvem todos os tipos de radiação [26]. A escolha errada destes parâmetros pode afetar a eficiência do processo. Para densidades de energia baixas, a ablação produzida pelo laser foca-se nas camadas mais superficiais, resultando numa ablação parcial por stress. Com o aumento da densidade de energia, se o diferencial por stress térmico entre o metal e o substrato for superior à força de adesão entre as superfícies a ablação da tinta é total e sem danificação do substrato (situação ótima). Com o aumento da densidade energia a tinta pode sofrer processos de ionização, resultando em plasma. A onda de choque produzida pelo plasma pode resultar na danificação do substrato, o que tem de ser evitado [25]. É de salientar que estes processos de ablação ocorrem geralmente para espessuras de tinta mais reduzida.

O processo de limpeza a laser apresenta duas grandes vantagens em comparação com o processo convencional (decapagem com jato de granalha): a rapidez e a redução de resíduos. Por isso a aplicação desta técnica tem sido uma aposta cada vez maior para o tratamento de várias superfícies. Em 1997 John F. Ready utilizou a tecnologia laser para remover tinta numa aeronave. Com recurso a um laser de CO₂ com potência de 5.4kW, consegue remover durante 1 hora uma área de tinta superior a 360 m² com 0.02 mm de espessura. Isto significa que consegue limpar o equivalente à parte da frente de um avião de combate em 1,5h e produz apenas um copo de resíduos sólidos. Em comparação, o processo convencional de limpeza através de químicos, necessita de 8 a 10 horas e produz mais de 370 litros de resíduos [18]. O tratamento de superfícies através de laser, comparado à limpeza convencional apresenta as seguintes vantagens, aqui resumidas: eliminação de compostos químicos que possam provocar lesões aos trabalhadores [4]; menor impacto ambiental devido à não utilização de solventes [5]; tratamento rápido e com poucos resíduos gerados [6], [27]; processamento em grande escala devido à simplicidade do equipamento [6]; possibilidade de ser implementado em vários tipos de materiais [6] e em peças com geometria irregular [28]; possibilidade de ser comandado à distância [4] e monitorizado em tempo real [6].

Assim, esta técnica apresenta-se como uma alternativa interessante para a indústria naval, uma vez que, para além destas vantagens, ainda será possível reduzir os custos de tratamentos e de equipamentos necessários a longo prazo, sem esquecer que é um processo amigo do ambiente e sobretudo dos operadores.

No entanto, este tipo de tratamentos também apresenta algumas desvantagens, nomeadamente, a redução da rugosidade da superfície depois de ser tratada, podendo afetar a capacidade de adesão dos revestimentos, e a possibilidade de ocorrer fusão da superfície, o que pode levar a modificações de algumas propriedades do material [5]. Uma outra desvantagem é a prévia otimização dos parâmetros de limpeza, entre os quais a seleção adequada do comprimento de onda, da densidade de energia, da frequência e da velocidade do feixe, uma vez que se pretende que o laser interaja somente com a superfície, prevenindo assim a exposição excessiva uma vez que pode provocar danos no substrato devido à alta densidade energia do feixe [13], [29]. Por outro lado, quando a exposição é insuficiente pode conduzir a que alguns contaminantes possam resistir, sendo necessário mais do que uma passagem ou uma alteração dos parâmetros [13], [29]. De notar também que, pelo facto de normalmente as superfícies não estarem corroídas uniformemente, a potência não é aplicada uniformemente em toda a superfície a limpar, resultando numa limpeza de qualidade inferior obtendo áreas totalmente limpas e outras ainda com resíduos [29]. Para o caso das superfícies metálicas, uma vez que este tipo de tratamento é normalmente feito num ambiente não controlado, a presença de

oxigênio pode levar à oxidação da superfície, uma vez que o tratamento do laser provoca um aumento brusco da temperatura local da superfície. Uma maneira de evitar este problema é trabalhar com uma atmosfera protegida por um gás inerte, o que torna o processo mais dispendioso [29]. O problema da exposição excessiva já foi debatido por Chen *et al.* que desenvolveu um método para tentar minimizar os riscos de carbonização, aquecimento e fusão do material. O método denominado por *blast-and-clear*, consiste em aplicar pulsos de alta energia para retirar toda a tinta, e finalizar com baixa energia para limpar os resíduos finais [9].

2.3.1 Algumas aplicações do tratamento de superfícies a laser

A remoção de tinta de um navio já foi explorada recorrendo a um laser de fibra [7]. No entanto, Chen *et al.* apenas conseguiu remover toda a camada de óxido com 30 μm após 20 passagens do laser. Através da técnica de microscopia eletrônica de varrimento comprovaram o grau de limpeza das superfícies do aço e verificaram que com o aumento do número de passagens se observavam diferenças no espectro de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), resultando numa superfície apenas com a presença de ferro, superfície pretendida, conforme se ilustra na Figura 10.

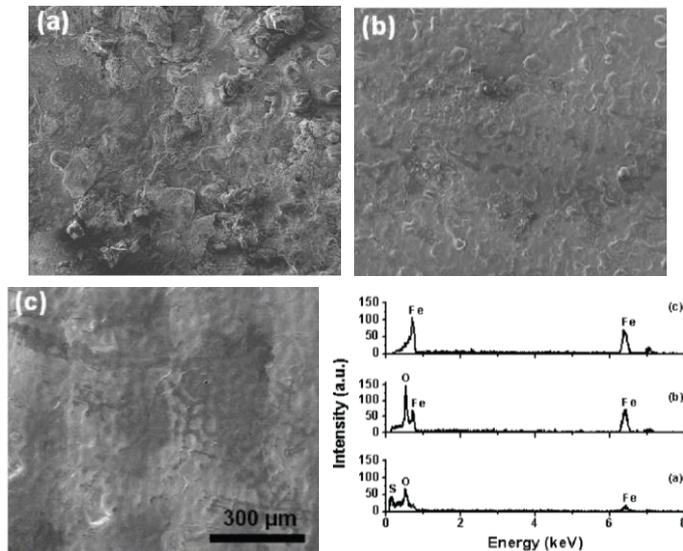


Figura 10 – Imagem de SEM das superfícies tratadas com um laser de fibra; a) original; b) 2 passagens c) 20 passagens. À direita os respectivos espectros de EDS [7]. A escala é a mesma para as três superfícies.

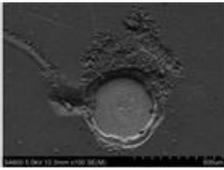
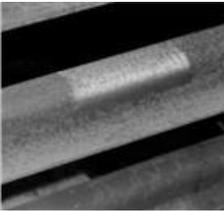
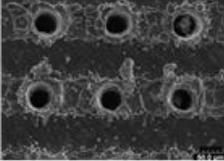
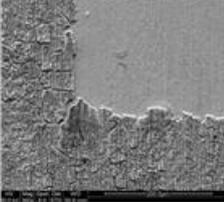
Para além da indústria naval, onde geralmente a utilização do processamento a laser passa por trabalhos de soldadura [30], esta técnica é também utilizada noutras indústrias para a realização de perfurações, cortes e maquinação [13]. Em termos práticos, este tipo de técnica apresenta aplicações nas mais diversas áreas, oferecendo a possibilidade da alteração das propriedades das superfícies dos materiais. Inicialmente o objetivo do tratamento térmico da superfície a laser era o endurecimento das superfícies com vista à redução do seu desgaste, contudo, agora é amplamente usado para alterar propriedades metalúrgicas e mecânicas dos materiais [14] nomeadamente a resistência, a dureza e rugosidade da superfície e a resistência à corrosão, entre outros [31]. Atualmente algumas das aplicações do tratamento térmico a laser incluem: injeção partículas, de modo a criar um padrão e por consequência melhorar tanto a rigidez como a resistência ao desgaste [14]; soldadura [30]; endurecimento [32][33]; introdução de elementos em ligas por fundição (alloying) [34]; texturização [35]–[37]; marcação [38]; limpeza [39][40]; fusão de superfície para aumentar a homogeneidade e a

resistência da estrutura [41][42]; revestimentos [14][43] pela capacidade de selecionar áreas específicas.

A limpeza a laser faz uso da radiação laser para remover os contaminantes da superfície sem haver alteração desta. Esta técnica já é amplamente utilizada no restauro/conservação de peças [44]–[46], na remoção de ferrugem [47], [48] e na remoção de tinta [23]–[25], [47], tendo já sido provado que mesmo com a superfície altamente contaminada esta técnica continua a ser bastante eficaz [6]. A texturização das superfícies consiste em produzir padrões na superfície. É um dos tratamentos mais utilizados e tem aplicações desde o aumento da eficiência em células solares [49][50] à melhoria de adesão entre superfícies [51].

Este tipo de tecnologia começa também a ser usado na indústria dos vidros e tem sido utilizada como uma nova técnica para a produção de padrões em vitrocerâmicos [52]. Recentemente a técnica de tratamento por laser foi utilizada na medicina dentária para preparação de cavidades dentárias de modo a que no futuro se possa evitar completamente a broca, obtendo um procedimento mais rápido e que gera mais conforto para o paciente [53]. Na Tabela 1 são apresentados alguns tipos de aplicação e é mostrada uma imagem do resultado de cada aplicação.

Tabela 1 – Exemplos de diferentes aplicações no tratamento de superfície a laser.

Aplicação	Material	Laser utilizado	Resultado
Remoção de tinta	Alumínio [25]	Nd:YAG (1064 nm)	
Remoção da ferrugem	Metal [48]	Nd:YAG (1064 nm)	
Texturização	Alumínio [51]	Nd:YAG (1064 nm)	
Restauro de artefactos	Tungsténio [54]	Nd:YAG (1064 nm)	

3. Descrição Experimental

3.1 Procedimento Experimental

O procedimento experimental divide-se em três partes distintas: prova de conceito, análise de várias peças com uma camada de tinta com espessura conhecida e análise de um caso extremo. Na prova de conceito estudou-se o efeito da velocidade da amostra e do número de passagens e dividiu-se em dois casos: tratamento de superfícies com corrosão e tratamento de superfícies revestidas com o primário. Na análise de uma camada de tinta com espessura controlada foram estudados os vários parâmetros do laser: corrente do laser ($I=16$ a 25 A), a frequência ($f=4, 17$ e 30 kHz), a velocidade do feixe ($v_f=1000$ e 1500 mm/s) e velocidade da amostra ($v_a=1$ a 3 mm/s). Todos estes parâmetros são independentes entre si. A distância focal manteve-se inalterada em 10 cm visto ser o ponto onde a potência é máxima.

Todas as peças foram fornecidas pela **NavalRia** e apresentam dimensões de 10×10 cm² apresentando diferentes espessuras de tinta. Para a análise inicial do comportamento da amostra face à radiação laser foram testadas peças com 1, 2, 3 e 7 camadas de tinta de espessura conhecida. Por fim foi realizado um teste onde se utilizaram peças retiradas de um navio por estarem gravemente danificadas, sendo mais vantajosa a sua remoção e substituição do que reparação. Foi calculada a espessura inicial de cada camada de tinta bem como a espessura retirada em cada processamento.

Para a realização da limpeza da superfície foi utilizado um laser Nd:YAG (*Rofin Starmark SMP 100 II*) acoplado a uma cabeça galvanométrica conforme apresentado na Figura 11. Na Tabela 2 encontram-se as especificações técnicas do laser. Para controlo da velocidade da amostra foi utilizada uma mesa móvel da *Thorlab* (MTS 50/M-Z8) que permite controlar a velocidade da amostra numa única direção. Para além disso, está também associado um sistema de extração/filtragem de gases. Na Figura 12 encontra-se a curva da potência em função da corrente do laser.

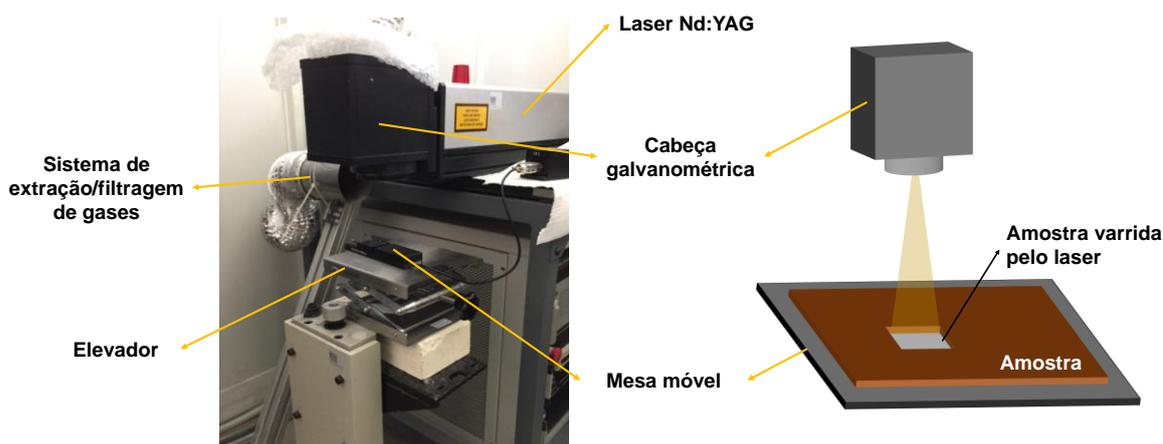


Figura 11 – Sistema laser utilizado para a limpeza superficial.

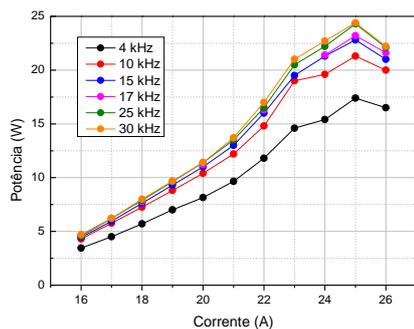


Figura 12 – Curva da potência (W) em função da corrente (A) para o laser de Nd:YAG.

Tabela 2 – Especificações técnicas do laser de Nd:YAG.

Corrente (A)	16-26
Distância Focal (mm)	100
Frequência (kHz)	4-30
Velocidade do feixe laser (mm/s)	20-1500
Comprimento de onda (nm)	1064

No decorrer dos testes e para o estudo final do caso extremo, foi necessário a utilização de outro tipo de laser, uma vez que se constatou que o laser de Nd:YAG disponível não tinha a potência suficiente para o tratamento desse tipo de espessuras. Face à possibilidade de utilizar um laser de CO₂ presente no laboratório, este foi utilizado e foram registados os parâmetros ótimos para o caso extremo. De acordo com as especificações técnicas apresentadas na Tabela 3, verifica-se que a diferença mais relevante é o comprimento de onda.

Para o caso de uma aplicação industrial o laser de CO₂ não seria aconselhado pois, ao contrário do Nd:YAG e que já foi mencionado acima, este laser não permite o acoplamento de uma fibra ótica o que torna o seu manuseamento mais flexível. Na Figura 13 é apresentada a curva da potência do laser em função da sua percentagem bem como as especificações técnicas do laser.

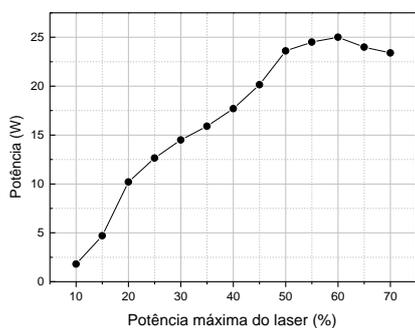


Figura 13 – Curva da potência em função da percentagem máxima do laser.

Tabela 3 – Especificações técnicas do laser de CO₂.

Potência (W)	50
Distância Focal (mm)	18
Velocidade do feixe laser (mm/s)	0,01-800
Comprimento de onda (nm)	10600

Na Figura 14 é apresentado um esquema do procedimento experimental onde são discriminadas as variáveis estudadas e as técnicas utilizadas para a análise das amostras tratadas.

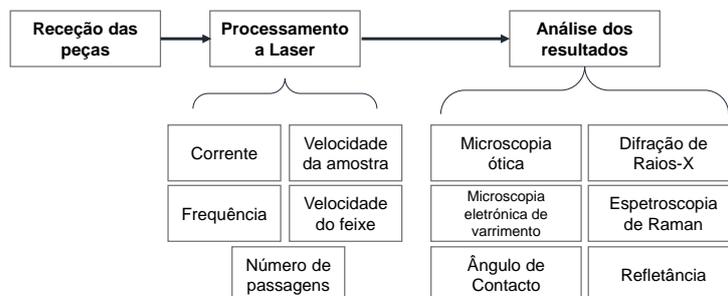


Figura 14 – Esquema do processo experimental, desde a receção das peças, aos parâmetros estudados, bem como as técnicas utilizadas para a análise das amostras.

3.2 Técnicas de Caracterização

Ao longo deste subcapítulo vão ser apresentadas as técnicas de caracterização mais utilizadas para a caracterização de todas as amostras. Todas as técnicas utilizadas neste trabalho podem ser encontradas na Universidade de Aveiro.

3.2.1 Espetroscopia de Raman

O efeito de Raman foi descoberto em 1928 por Chandrashekhara Venkata Raman. Este efeito explica o desvio dos comprimentos de onda dispersos nas moléculas face ao comprimento de onda incidente [55]. Este desvio depende da estrutura da molécula sendo por isso a espectroscopia de Raman uma ferramenta muito versátil para caracterizar alterações na estrutura do material. Através da análise da radiação dispersa é possível identificar as vibrações moleculares, e assim fornecer dados sobre a estrutura e composição das moléculas, relações de simetria, entre outras informações, permitindo a análise qualitativa e quantitativa dos compostos individuais [56], [57].

Quando um fóton de energia $h\nu_0$ interage com um material podem ocorrer 3 tipos de dispersão: Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes. A primeira é uma dispersão elástica, sendo os restantes processos inelásticos (Figura 15). Na dispersão elástica o material é excitado para um estado virtual e decai para o estado fundamental não ocorrendo assim uma mudança na energia no fóton pelo que este decai emitido a mesma energia. Na dispersão de Stokes, o fóton decai para um nível vibracional excitado emitindo um fóton de energia $h\nu_0 - h\nu$. Na dispersão Anti-Stokes é emitido um fóton com uma energia de $h\nu_0 + h\nu$. Este decaimento depende que o fóton decaia para um estado vibracional de menor energia que o estado inicial, logo o estado inicial não é o estado fundamental de energia. Por este motivo este tipo de dispersão é pouco provável de ocorrer explicando a baixa intensidade detetada [56], [58].

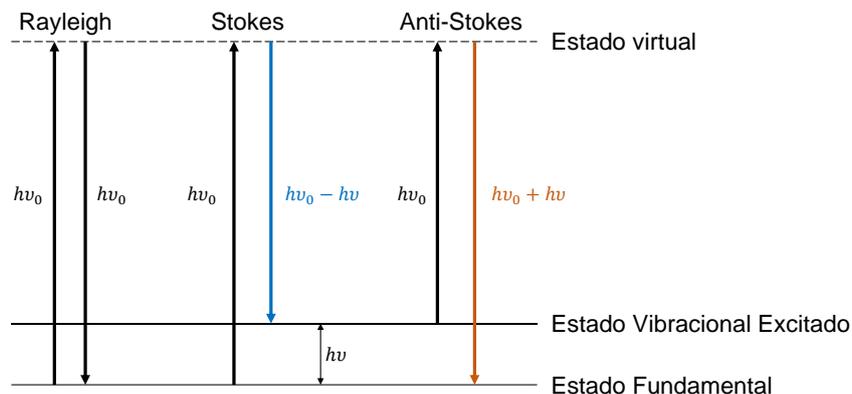


Figura 15 – Diagrama dos estados de energia envolvidos da Espetroscopia de Raman.

Esta técnica é não-destrutiva e não-invasiva o que a torna numa das técnicas de excelência para a análise de superfícies.

Para efeitos experimentais, esta técnica foi utilizada pois permitiu a identificação dos vários componentes de cada amostra. O objetivo final passou por fazer a análise das amostras antes e depois do tratamento a laser de modo a observar as alterações que a incidência do laser provocava na superfície. Os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente num espectrómetro Jobin-Yvon HR800 (Horiba) com um laser de comprimento de onda de 633 nm.

3.2.2 Molhabilidade

A molhabilidade caracteriza a capacidade de um líquido molhar ou não uma superfície e pode ser medida através do ângulo de contacto, o qual é definido como o ângulo que uma gota de líquido faz em contacto com uma superfície sólida [59]. Quanto menor o valor do ângulo de contacto, maior a molhabilidade. Uma maneira de caracterizar e medir a molhabilidade passa pelo balanço entre as tensões superficiais da superfície líquido-gasoso (γ_{LG}), sólido-líquido (γ_{SL}) e sólido-gasoso (γ_{SG}). Em equilíbrio as tensões podem ser equacionadas em função do ângulo de contacto (θ),

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos(\theta), \quad (5)$$

Quando o ângulo de contacto toma valores superiores a 90° diz-se que a superfície é hidrofóbica, ou seja, não molhável. Por outro lado, quando os valores são inferiores a 90° a superfície é hidrofílica e diz-se ser uma superfície molhável, Figura 16.

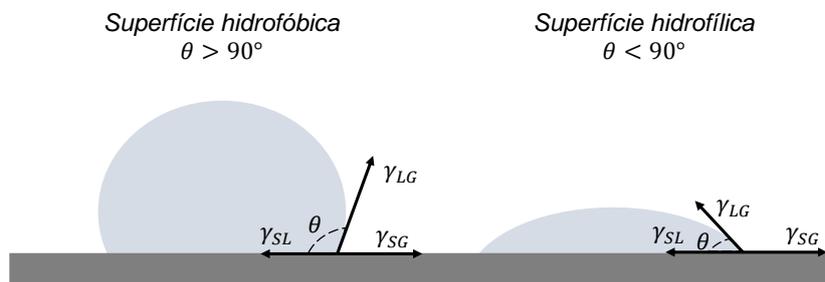


Figura 16– Representação do ângulo de contacto e das tensões superficiais.

Para determinação do ângulo de contacto foi utilizado o glicerol e foram tiradas fotografias perpendiculares à amostra com a gota na superfície. A determinação do valor do ângulo foi realizada no *software ImageJ* através do método LB-ADSA que possibilita ajustar uma curva à gota determinando assim o seu ângulo de contacto [60].

3.2.3 Refletância

A refletância é uma grandeza que expressa a relação entre a radiação eletromagnética refletida pela amostra e a radiação eletromagnética incidente. Esta característica depende da estrutura e composição da amostra bem como da sua rugosidade.

Uma das técnicas de medição da refletância das amostras é através de uma esfera integradora, representada na Figura 17. O princípio base deste dispositivo são as múltiplas reflexões que o feixe sofre na superfície refletora da esfera sendo por fim espalhada uniformemente no seu interior [61]. O interior da esfera é feito de um material altamente refletor, sendo a percentagem de reflexão entre 90 e 99% [61], [62].

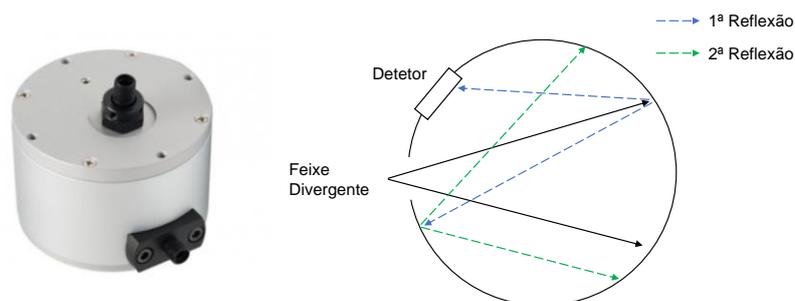


Figura 17- Fotografia da esfera integradora utilizada e esquema de reflexões internas [61].

A luz sofre várias reflexões e espalhamentos até que em qualquer espaço das paredes da esfera atinja a mesma intensidade, sendo detetada por um detetor que está estrategicamente posicionado para apenas detetar os raios refletidos e não os raios incidentes [62]. Esta técnica permitiu, no decorrer do trabalho fazer a comparação da refletância das amostras antes e após o tratamento do laser. Neste trabalho foi utilizada uma esfera integradora da marca *Avantes* modelo *AvaSphere-80-REFL*, cujo interior é feito com Politetrafluoretileno (PTFE) que possibilita uma refletância de mais de 96% para comprimentos de onda entre 250 e 2500 nm [61].

Para este tipo de análise, é necessário ter uma área de amostra significativa, de modo minimizar possíveis erros, como a contabilização da luz ambiente. No decorrer do trabalho, de modo a conseguir otimizar o espaço da peça e analisar as combinações dos parâmetros, foi necessário reduzir a área da amostra, pelo que não foi possível o uso da esfera integradora ao longo de todo o trabalho. Assim sendo, foi utilizada uma fibra ótica para medir a refletância das amostras. Neste caso, e como as amostras não são totalmente homogêneas, foi necessário realizar as medidas em vários pontos da amostra, tentando minimizar o erro. A fibra utilizada é da marca *Avantes* modelo *FCR-19UV200-2-ME-S1* com o espectralímetro da mesma marca e modelo *AVA-Spec2048USB2*.

3.2.4 Perfilometria ótica

A perfilometria ótica é uma técnica rápida e não destrutiva que permite, sem contacto com a amostra, obter informações acerca da sua superfície [63]. A luz incidente é dividida em dois feixes, direcionando um para a amostra e o outro para um espelho de referência. A interferência entre os dois feixes resulta na informação acerca da topografia da superfície. Através desta técnica consegue-se, para além das imagens em 3D, identificar vários parâmetros importantes para fazer a análise topográfica da amostra e quantificar a rugosidade média 3D nomeadamente:

- **S_a** que corresponde à altura média aritmética, ou seja, a altura de cada ponto da imagem comparada com a altura média,
- **S_q** que corresponde à rugosidade média quadrática;

Quanto maiores forem estes valores mais rugosa é a amostra. O equipamento utilizado foi o perfilómetro ótico *S Neox Non-Contact 3D Optical Profiler* da *Sensofar* [64] e o software usado para a análise das imagens foi o *SensoSCAN 6.2*. Através da análise das imagens obtidas por perfilometria ótica foi possível aferir um valor de rugosidade média das amostras após o tratamento do laser. Sabendo que a rugosidade é uma característica importante a ter em conta após o processo de tratamento de laser, é de todo importante analisar os resultados obtidos de modo a quantificar estes valores de modo a permitir no final aferir a qualidade da limpeza, em comparação com a amostra de referência (sem pintura).

4. Resultados experimentais

4.1 Prova de Conceito: Remoção de corrosão e de tinta

Numa primeira fase realizaram-se testes preliminares numa amostra para um caso extremo de uma peça retirada de um navio. Nestes testes definiu-se uma corrente, a qual foi mantida constante, e estudou-se o efeito da velocidade da amostra, para verificar que alterações este parâmetro provocava nas características finais da superfície. Além da corrente, a distância focal, a frequência do pulso e a velocidade do feixe também permaneceram constantes com valores de 10 cm, 6 kHz e 1000 mm/s, respetivamente. Na Figura 18 é possível observar a diferença entre as várias passagens do laser na amostra. Na figura delineada a azul tem-se o efeito de várias passagens do feixe laser: da esquerda para a direita: 2, 4 e 3 passagens. Escolheu-se a amostra com 4 passagens por ser aquela que apresenta maior remoção da corrosão para se efetuar um estudo sobre o efeito da velocidade da amostra, conforme se apresenta na Figura 18.

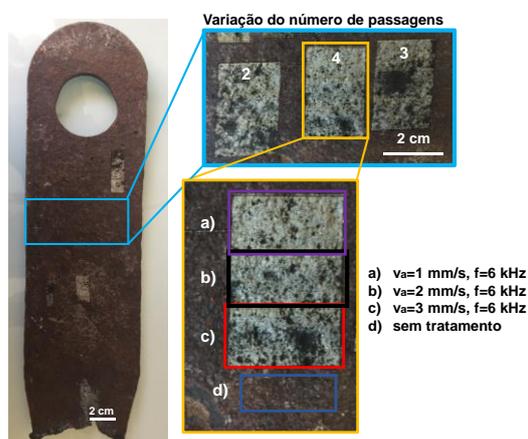


Figura 18 – Efeito do número de passagens e da velocidade da amostra numa peça totalmente corroída.

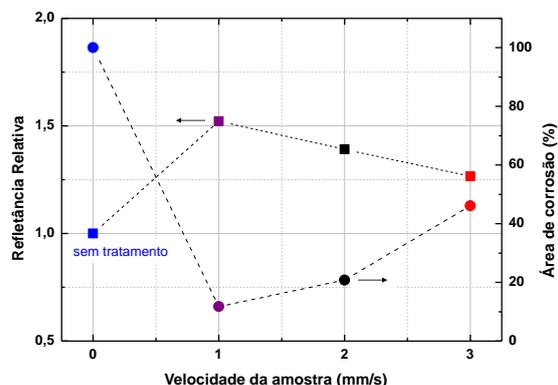


Figura 19 – Resultados do efeito da velocidade da amostra no valor relativo da refletância e na percentagem de área de corrosão após tratamento com o laser.

Para analisar o efeito das velocidades da amostra foi utilizada a técnica de refletância. Esta técnica possibilitou a obtenção dos espectros de reflexão das várias superfícies tratadas e posteriormente permitiu a comparação entre elas aferindo assim a qualidade da limpeza. Uma região corroída/sem tratamento foi utilizada como referência, para comparação com as zonas tratadas com o laser. Para além da análise em termos de refletância, foi calculada a percentagem de áreas ainda com corrosão. Esta análise foi realizada através do *software ImageJ* que permite a distinção entre as zonas onde há corrosão e as zonas metálicas, recorrendo a fotografias da região das amostras irradiada pelo laser. Na Figura 19 apresentam-se os resultados da refletância relativa e da percentagem da área de corrosão para a região da peça corroída (0 mm/s) e das regiões tratadas pelo laser.

Com a diminuição da velocidade da amostra observa-se também uma diminuição na percentagem da área de corrosão na amostra, o que significa que o intervalo de tempo no qual a amostra está submetida à radiação laser influencia o resultado final, como seria de esperar. Quanto mais tempo a

amostra estiver sujeita à radiação, maior será a remoção da corrosão pelo laser. A remoção da camada de corrosão está relacionada com a densidade de energia irradiada na superfície [65]. Para densidades de energia baixas, a camada de corrosão pode não sofrer alterações. O aumento da densidade de energia promove a remoção da camada superficial da corrosão, no entanto para uma densidade de energia muito elevada e/ou um elevado número de pulsos, o substrato pode ser danificado.

Para os valores de refletância, e para ser mais fácil a comparação entre as superfícies, optou-se por calcular o valor da área integrada de cada espectro e comparar a superfície sem tratamento com as amostras tratadas. Os resultados mostram que a refletância relativa aumenta com a diminuição da velocidade da amostra. De facto, o melhor resultado é obtido para $v_a=1$ mm/s onde se observa uma melhoria de 50 % em comparação com o valor de refletância da amostra totalmente corroída. Estes resultados são corroborados pela literatura [66], que refere que, quanto menor a velocidade da amostra, maior será a remoção de material. Em termos experimentais resulta que uma, maior percentagem de área retirada, conferirá um maior valor de refletância, como é característico de uma superfície metálica (alta refletância), conforme apresentado na Figura 8. De notar que mesmo com a velocidade máxima da amostra ($v_a=3$ mm/s) ainda se verifica um aumento de 20 % do valor relativo da refletância. Isto revela que mesmo para interações do laser mais rápidas há uma remoção significativa da corrosão.

Numa segunda etapa foi realizado um estudo numa superfície coberta apenas com o primário, tendo-se testado as velocidades de $v_a=1$ e 2 mm/s com diferentes números de passagens, Figura 20. Neste caso foi comparada uma amostra totalmente decapada que serve como peça de referência de limpeza. A intensidade da corrente manteve-se fixa e igual à do estudo anterior. Para o caso de $v_a=1$ mm/s foram testadas entre uma e cinco passagens, enquanto que para $v_a=2$ mm/s apenas foram testadas as interações do laser com a superfície para duas e quatro passagens. Para este caso, verificou-se que, apesar de todas as amostras se encontrarem oxidadas, os valores de refletância relativa, ainda que muito baixos, aumentam para maiores velocidades da amostra, sendo superior para $v_a=2$ mm/s. Esta oxidação pode ser explicada pela remoção do primário e posterior interação do feixe laser com o substrato metálico. Assim, para remover a tinta sem oxidar a superfície, a velocidade da amostra teria de ser elevada, não sendo possível a sua realização em laboratório. Como mencionado anteriormente, a velocidade da amostra determina o intervalo de tempo que esta está a ser irradiada. Deste modo, verifica-se que a energia é suficiente para remover a camada de primário e interagir com o substrato de ferro oxidando-o, o que se revela numa superfície com uma cor mais escura. Este efeito é favorecido pelo facto do processo se realizar ao ar, resultando numa oxidação mais rápida da superfície, processo que poderia ser minimizado se estivéssemos a trabalhar num ambiente controlado [29].

Relativamente ao número de passagens, para a mesma velocidade da amostra, verifica-se que há um valor ótimo do número de passagens. De facto, observa-se que as superfícies indicam que para uma ou mais passagens, as suas composições são alteradas revelando-se numa cor mais escura, consequência da formação do óxido. Após a alteração grave da superfície é praticamente impossível reverter os danos, sendo que quanto mais escura estiver a superfície mais facilmente a radiação de uma nova passagem é absorvida, promovendo um aumento da danificação do substrato. Este processo foi observado por Koh *et al.* na tentativa de limpar artefactos corroídos, onde foi verificado que usando um laser de Nd:YAG, este apresentava algumas dificuldades em remover o material corroído para pulsos de elevada energia ou depois de várias passagens, tornando-o cada vez mais escuro [47].

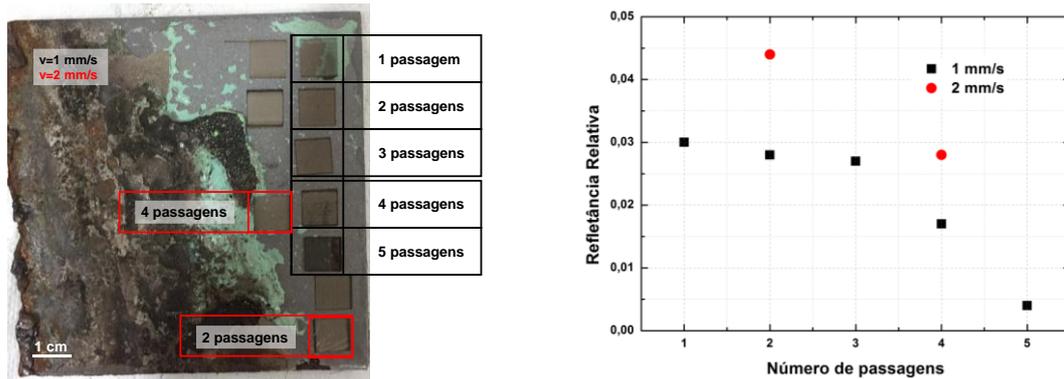


Figura 20- Fotografia de uma peça com o primário e as zonas tratadas a laser. Gráficos dos respectivos valores de refletância relativa. Comparação entre velocidades da amostra e número de passagens. Quadrados pretos referem-se a $v_a=1$ mm/s e bolas vermelhas a $v_a=2$ mm/s.

4.2 Estudo para uma espessura de tinta controlada

Os resultados obtidos no estudo anterior permitiram verificar que a espessura da camada a retirar era um fator crucial para uma boa limpeza. Deste modo, e para ser possível calibrar o sistema laser e definir os parâmetros ótimos para uma dada espessura foram solicitadas à **NavalRia** amostras com espessura de tinta conhecida. Para perceber melhor a estrutura e composição das amostras fornecidas foram realizadas análises tanto ao substrato como às tintas depositadas.

Caracterização do casco do navio

Para este estudo foi usada uma chapa naval sem tinta, ou seja, no seu estado inicial após a fabricação. Esta amostra será chamada de amostra de referência e todas as técnicas de caracterização vão ser realizadas nesta amostra para se fazer a comparação com as amostras tratadas pelo laser. Iniciou-se este estudo fazendo uma análise ao casco do navio, recorrendo-se à microscopia eletrônica de varrimento (SEM: *Scanning Eletron Microscopy*) e à difração de raios-X (DRX), de modo a identificar a sua composição química e natureza das fases cristalinas.

Sabendo que a peça de referência é uma chapa naval de grau A, uma pesquisa na literatura permitiu saber que na sua composição deverá existir: ferro, carbono numa percentagem máxima de 0.21 em peso, manganês numa percentagem de 2.5 vezes a percentagem do carbono, silício no máximo 0.5%, fósforo e enxofre no máximo 0.035% de cada elemento [67]. Para confirmar os resultados recorreu-se à análise de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) acoplado ao SEM que permite identificar os elementos químicos presentes no substrato. A microscopia eletrônica de varrimento permite realizar uma análise superficial da amostra fazendo varrer um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial elétrico pela superfície. Os elétrons dispersos contêm informações acerca da topografia e composição química (EDS). As amostras foram analisadas num microscópio SEM VEGA 3 SBH da marca *TESCAN* com um sistema EDS da marca *Bruker*.

A técnica de DRX é uma técnica bastante utilizada para determinar as fases cristalinas da amostra, uma vez que é uma técnica não destrutiva, rápida e simples. Permite, para além da determinação e identificação da estrutura cristalina, determinar os parâmetros de rede e a orientação cristalográfica, entre outras características do material. A análise dos difratogramas concentra-se geralmente na intensidade, posição e no número de máximos de difração, sendo estas características específicas de cada substância. Esta técnica permite, então, a identificação de cada fase, mesmo quando existam

misturas de várias fases cristalinas [68]. A análise foi realizada num equipamento *Rigaku Geigerflex D/Max-Series*, com varrimento de 10 a 100 ° (2 θ), com um passo de 0,02 °. Os resultados obtidos na análise do substrato encontram-se na Figura 21.

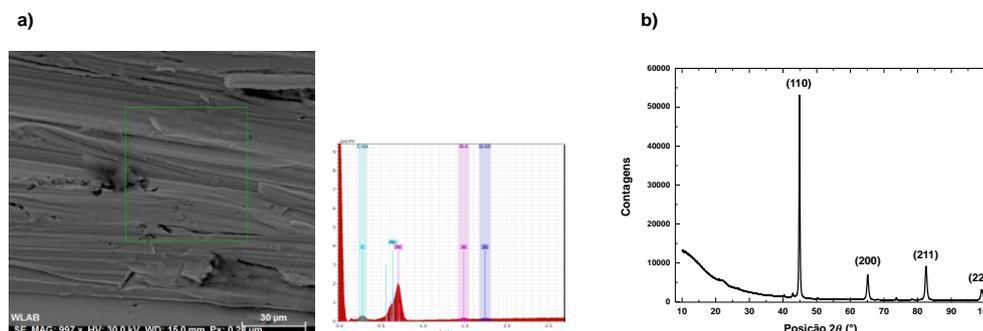


Figura 21 – Resultados da análise de a) microscopia eletrónica de varrimento e EDS e de b) difração de raios-X ao casco do navio.

Através dos resultados de EDS foi possível demonstrar que a amostra tem na sua composição maioritariamente ferro com pequenas quantidades de cálcio, manganês, alumínio e silício, Figura 21 a). Estes elementos são comumente encontrados em chapas de aço naval, uma vez que o manganês confere um aumento do endurecimento, o silício e o cálcio aumentam a resistência à oxidação [69], [70].

O resultado de DRX e a indexação dos picos de maior intensidade à ficha 04-003-3330 JCPDF permite corroborar que o casco é constituído maioritariamente pela fase α do ferro, a ferrite. A indexação permitiu constatar que o material tem uma estrutura cúbica de corpo centrado com parâmetro de rede de $a=2,860 \text{ \AA}$ e pertencente ao grupo espacial $Im-3m(229)$, apresentado uma densidade calculada de $\rho=7.928 \text{ g/cm}^3$. Os planos desta estrutura estão identificados na Figura 21 b). Os restantes picos, devido à sua intensidade extremamente baixa não foram considerados para este estudo, mas podem ser devidos à existência dos elementos secundários como o cálcio, o manganês e o silício, tal como foi identificado pelo EDS.

Uma vez identificada a natureza do casco, estes resultados vão servir de comparação para amostras tratadas com laser, de modo a verificar se o tratamento a laser induz alterações estruturais no substrato (casco do navio).

Caracterização das camadas de tinta

Estudado o substrato, passou-se à análise da camada de tinta. Com esse objetivo, analisou-se uma peça em secção transversal, de modo a determinar a espessura da tinta e fazer a distinção das várias camadas de cores diferentes. Com o auxílio de um microscópio ótico, da marca *Leica*, modelo EZ4 HD, foram retiradas imagens das várias camadas de tinta. Foi verificado que a espessura das camadas de tinta não é totalmente uniforme ao longo da peça, o que pode provocar alterações nos resultados obtidos conforme a zona tratada. Na Figura 22 é apresentada uma imagem em secção transversal das diferentes camadas de tinta. Posteriormente a mesma amostra foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento sendo possível identificar a os principais elementos das diferentes camadas recorrendo ao EDS, com exceção as camadas 5 e 7 (Tabela 4).

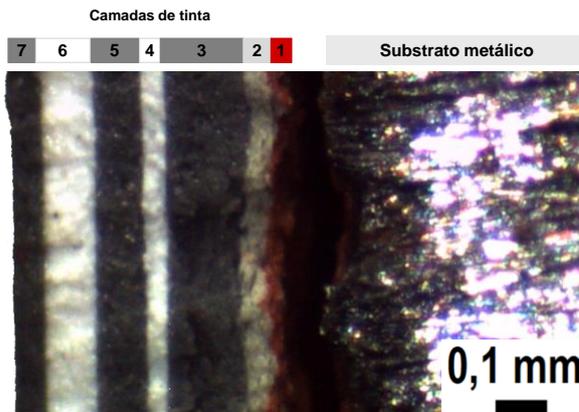


Figura 22 – Imagem de microscópio ótico das camadas de tinta em secção transversal.

Tabela 4 – Valores da espessura e identificação dos principais elementos de cada camada de tinta.

Camada	Espessura (mm)	Principais Elementos
Substrato	-	Ferro
showprimer	-	Zinco
1	0.04±0.01	Cálcio
2	0.05±0.01	Cálcio; Titânio
3	0.09±0.04	Titânio
4	0.11±0.05	Titânio
5	0.04±0.03	-
6	0.13±0.02	Titânio
7	0.05±0.02	-

As várias camadas de tinta e a amostra de referência foram também analisadas por espectroscopia de Raman (Figura 23). Com esta análise torna-se possível a identificação dos vários componentes da tinta e posteriormente aferir sobre a qualidade da limpeza. A ideia é identificar alterações relativamente ao espectro inicial, com o objetivo de registar as modificações na superfície do material. A Tabela 5 apresenta a posição dos picos/bandas de Raman observados nos espectros das camadas analisadas.

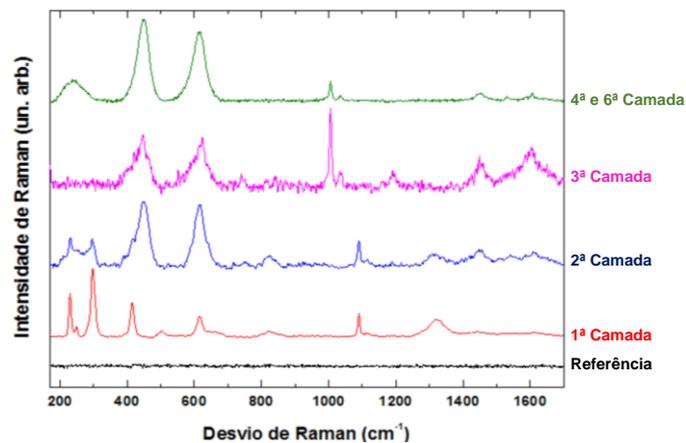


Figura 23 – Espectros de Raman de uma amostra de referência e das diferentes camadas de tinta.

Tabela 5 – Posições dos picos/bandas de Raman (cm⁻¹) das diferentes camadas e de alguns compostos.

Camada 1	228	248	296	414	616	1088
Camada 2					448	616
Camada 3					447	618
Camada 4 e 6					448	614
Fe ₂ O ₃ [71]	225	245	290-300	412		
CaCO ₃ [72]						1087
TiO ₂ [73] [74]					447	612

Como referência temos a chapa fornecida pela **NavalRia** sem pintura. Apesar de sabermos que as peças estão pintadas com 7 camadas de tinta, não foi possível retirar os espectros para as camadas 5 e 7. Estas camadas apresentam um espectro com elevada intensidade de luminescência, não sendo possível identificar nenhum sinal de Raman. De salientar que a camada 3 também apresentava um sinal de luminescência considerável, no entanto foi possível observar sinal de Raman desta camada, tendo sido subtraída uma linha de base. Para todos os espectros apresentados neste trabalho foi efetuada e subtraída uma linha de base.

Com base nos resultados da análise de EDS e da espectroscopia de Raman foi possível fazer a identificação de alguns dos elementos/compostos das tintas. Assim, na primeira camada a cor vermelha, é associada à presença do ferro, que é corroborado pela semelhança dos modos de vibração da hematite (Fe_2O_3) aos 225 cm^{-1} , 245 cm^{-1} , entre os 290 e os 300 cm^{-1} e aos 412 cm^{-1} [71]. Estes picos são identificados na primeira camada de tinta, contudo observam-se algumas variações na sua posição relativamente aos valores teóricos, que podem estar relacionadas com tensões na camada de tinta. Considerando a análise EDS onde se constatou a existência de cálcio na primeira e na segunda camada, e conjugando com a análise por espectroscopia de Raman é possível identificar a presença deste elemento na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3), confirmado pelo pico presente aos 1087 cm^{-1} [72]. Este composto é adicionado às tintas para ajudar a evitar a sua degradação com o tempo e estabilizar o pH durante a possível decomposição [75]. Relativamente à presença de titânio, ele foi identificado como estando na forma de dióxido de titânio (TiO_2), o qual apresenta modos de vibração aos 447 cm^{-1} e 612 cm^{-1} [73] [74] presentes em todas as camadas e na primeira camada com uma banda aos 615 cm^{-1} . O TiO_2 está presente em quase todas as tintas por ser um bom protetor contra a degradação por radiação UV [76]. Além disso é usado como pigmento branco, sendo por isso a base da maior parte das cores de tintas. Devido às suas características, quando misturado com outros produtos, cria uma camada altamente brilhante e opaca. Para tintas com uma alta concentração de TiO_2 , a junção do CaCO_3 permite manter o brilho da cor e sua opacidade durante mais tempo [77].

De forma a fazer uma melhor caracterização do efeito do laser na remoção da tinta, procedeu-se ao estudo do tratamento a laser em peças com diferentes espessuras. Como já foi mencionado anteriormente, foram utilizados diferentes parâmetros no laser, tais como: intensidade de corrente, velocidade da amostra, velocidade do feixe e frequência do pulso.

Tratamento da amostra com uma camada de tinta (espessura de $0.04\pm 0.01\text{ mm}$)

O estudo teve início numa peça coberta apenas com uma camada de tinta, a tinta vermelha, ou seja, com uma espessura de tinta de $0.04\pm 0.01\text{ mm}$. Para visualizar o efeito da potência (intensidade de corrente) escolheu-se uma frequência fixa, neste caso $f=17\text{ kHz}$ e realizaram-se várias passagens do laser com velocidade da amostra de 1 mm/s e do feixe a 1000 mm/s . Devido à não uniformidade da espessura na tinta, que origina numa superfície não homogênea, foram retirados espectros em várias zonas da amostra, de modo a obter a média dos espectros adquiridos. Ao longo do trabalho são apresentadas as fotografias das amostras para inspeção visual do seu aspeto após o tratamento do laser.

Pelos espectros de Raman das amostras, Figura 24, observa-se que o aumento da intensidade de corrente do laser (aumento da potência), conduz a uma redução do número de bandas relacionados com a tinta, indicando que ocorre a sua remoção da superfície, conforme se pretendia. Sabendo que uma maior potência significa maior energia, e que neste trabalho a área de interação laser/material é mantida inalterada, o aumento da potência resulta num aumento da densidade de energia do pulso, o

que promove uma maior remoção da camada de tinta. No entanto, é preciso realçar que este comportamento se verifica apenas até um determinado valor de intensidade de corrente. O aumento excessivo do valor da intensidade, como já verificado anteriormente, pode gerar reações de oxidação no substrato ou carbonização das tintas, alterando por completo a morfologia e a composição da superfície [9] [25]. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos por Katherine Liu [20] que estudou o comportamento de vários tipos de laser, com vários comprimentos de onda para a possível remoção de tinta de graffiti. Neste trabalho foi verificado que a taxa de remoção depende da potência aplicada à superfície.

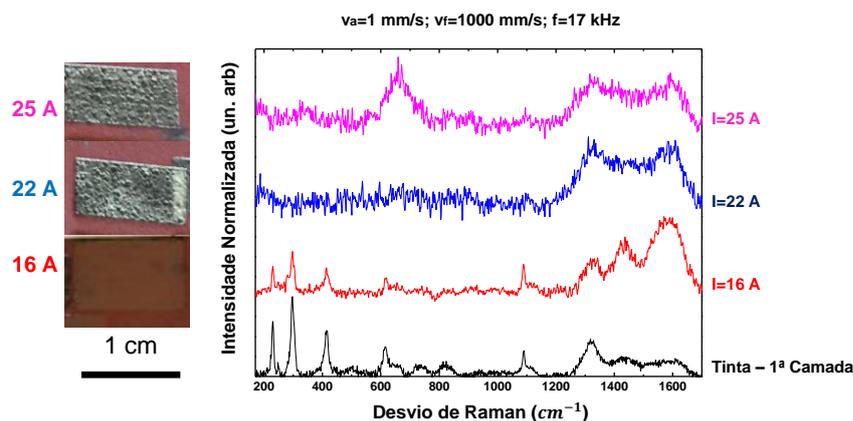


Figura 24 – Fotografia das amostras tratadas com espessura inicial de 0.04 ± 0.01 mm após o tratamento com $f=17$ kHz, $v_a=1$ mm/s e $v_r=1000$ mm/s. Efeito da intensidade de corrente. É apresentado o espectro de Raman da camada de tinta para comparação.

Os resultados mostraram uma diminuição do tempo necessário para a remoção de uma determinada área de tinta com o aumento da potência do feixe [20]. A variação da energia com a variação da potência e posterior melhoria da limpeza é claramente observada na Figura 24. Para o menor valor de intensidade de corrente ($I=16$ A) verifica-se ainda o aparecimento de picos relacionados com a tinta, indicando a sua presença na amostra após o varrimento com o laser. Estes picos apresentam-se, no entanto, com uma intensidade inferior quando comparados com o espectro da camada de tinta, o que indica que a sua concentração diminuiu, concluindo-se que apesar da remoção não ter sido total, houve remoção parcial da camada de tinta associada a esta espessura.

Para intensidades de corrente de 22 A e superiores, observa-se o desaparecimento dos picos/bandas relacionados com a tinta e o aparecimento de bandas mais largas aos 1360 e 1600 cm^{-1} . Estas bandas são relativas à formação de carbono amorfo e foram observados em trabalhos anteriores relacionados com o processamento de laser em tintas navais [9]. De facto, Chen *et al.* observou as mesmas bandas, originadas pela interação do laser com a tinta, Figura 25. Através do estudo da remoção de tinta naval com um laser de CO_2 de 120 W, Chen observou, através da análise de Raman, que à medida que a densidade de energia aumentava havia uma diminuição da intensidade dos picos relativos à tinta, e a formação de duas bandas características do carbono amorfo aos 1360 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , provenientes do tratamento do laser, concluindo que o processamento laser altera a tinta, revelando uma superfície diferente da inicial. Com o aumento da densidade de energia do laser a intensidade destas bandas diminuía, e no fim observou um espectro sem picos de Raman, concluindo que toda a tinta foi removida ficando apenas a superfície do metal.

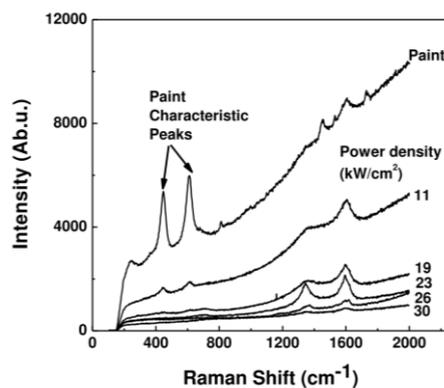


Figura 25 – Espectros de Raman retirado por Chen de várias superfícies tratadas com diferentes densidades de energia [9].

No presente trabalho, estas bandas verificam-se para todas as intensidades de corrente analisadas, o que significa que nenhum dos parâmetros consegue eliminar na totalidade a camada de tinta, contudo existe uma alteração da superfície que se traduz numa alteração no espectro de Raman. No entanto, pelo facto dos testes serem realizados numa atmosfera não controlada, para a amostra tratada com o máximo de potência gerada (para $I=25$ A), surge uma banda aos 663 cm^{-1} , o que sugere que se está na presença de um óxido de ferro provocado pelo tratamento do laser quando a radiação interage com o substrato metálico (casco do navio). Contudo, não foi possível identificar a natureza deste óxido pelo facto de tanto a Wüstite (FeO) como a Magnetite (Fe_3O_4) apresentarem esta banda aos 663 cm^{-1} [78]. De acordo com Thibeau [79] a Wüstite é instável para temperaturas inferiores a 570°C e sob a ação do laser do Raman pode modificar a sua estrutura. A radiação do laser é absorvida pelo FeO e promove a sua transformação em Fe_3O_4 .

Os resultados obtidos permitem constatar que o valor ótimo de intensidade de corrente se situa entre 22 e 25 A, uma vez que para a intensidade de corrente menor não há formação de óxidos e para a maior intensidade de corrente já existe formação do óxido, concluindo que há zonas em que a tinta foi removida na totalidade. Este comportamento comprova que o aumento da intensidade de corrente acaba por gerar reações na superfície, alterando a sua morfologia e composição, como visto na literatura para vários exemplos já mencionados [7], [47]. Assim é importante garantir que se está abaixo deste valor, de forma a obter no final uma superfície metálica não oxidada, semelhante à superfície de referência (amostra decapada) superfície que se quer reproduzir no presente trabalho.

Atendendo a que, mesmo para velocidades da amostra baixas, a intensidade de corrente de 16 A não gera alterações significativas, uma vez que a intensidade do sinal de Raman relacionado com os elementos da tinta ainda é significativa, esta condição foi abandonada e foram testadas as diferentes velocidades da amostra e frequências apenas para as intensidades de 22 e 25 A. Na Figura 27 são apresentados os vários espectros de Raman para a intensidade de $I=22$ A onde são estudadas as diferentes frequências e velocidades da amostra.

Da análise dos espectros de Raman é possível concluir que para $f=4\text{ kHz}$ o processamento a laser não foi eficaz, observando-se essencialmente os picos de Raman mais intensos relacionados com a tinta, não se verificando praticamente alterações nos espectros, quando se comparam as várias velocidades da amostra testadas. Para esta frequência não foi utilizada uma velocidade da amostra superior a 2 mm/s , uma vez que para esta velocidade já não se obteve os resultados esperados, não sendo necessário estudar a interação do laser na amostra para intervalos de tempo mais rápidos.

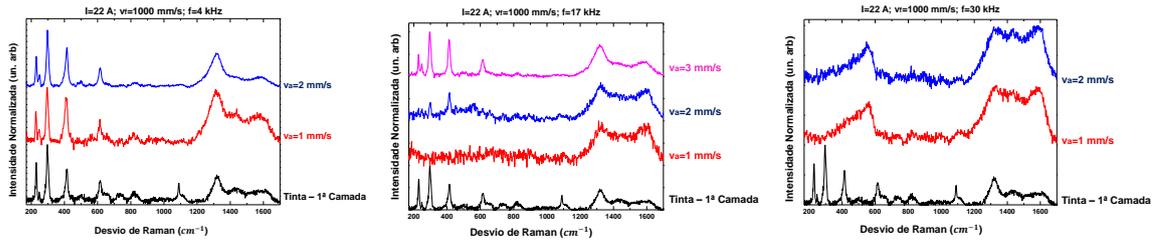


Figura 26 – Espectros de Raman para $I= 22$ A, em função da velocidade da amostra ($v_a=1, 2$ e 3 mm/s) e da frequência: à esquerda $f=4$ kHz; ao centro $f=17$ kHz; à direita $f=30$ kHz.

Por outro lado, o aumento da frequência provoca claras alterações nos espectros, o que se deve ao aumento da potência do pulso, com o aumento da frequência, Figura 12. Para a frequência intermédia ($f=17$ kHz), verifica-se que a velocidade da amostra já é um parâmetro que provoca alterações nos resultados obtidos, ao contrário do que acontecia para $f=4$ kHz. Pode-se observar que, com a diminuição da velocidade da amostra há uma melhoria na qualidade da limpeza, verificando-se uma clara diminuição da intensidade do sinal de Raman relacionado da tinta, significando que se consegue efetivamente remover a camada de tinta pretendida. Quando a velocidade da amostra diminui, aumentamos o intervalo de tempo no qual a radiação do laser está a irradiar na amostra, ou seja, a quantidade de energia que a amostra absorve aumenta com a diminuição da velocidade da amostra, o que se traduz numa maior remoção da camada desejada. Com o aumento da frequência, verifica-se, para qualquer velocidade da amostra testada, o aparecimento de uma banda de Raman por volta dos 550 cm^{-1} . Não foi possível identificar esta banda, no entanto, presume-se ser uma alteração da composição da tinta devido à interação do laser.

Os resultados obtidos na Figura 26, revelam que a velocidade da amostra é um parâmetro fundamental para alcançar os resultados pretendidos, ou seja, para o processo de limpeza se realize da forma mais eficiente, sem danificar o substrato.

Foram realizados os mesmos testes para uma intensidade de 25 A (Figura 27), no entanto a frequência de 4 kHz foi descartada, com base nos resultados anteriores (Figura 26) sendo só analisadas as frequências de 17 e 30 kHz.

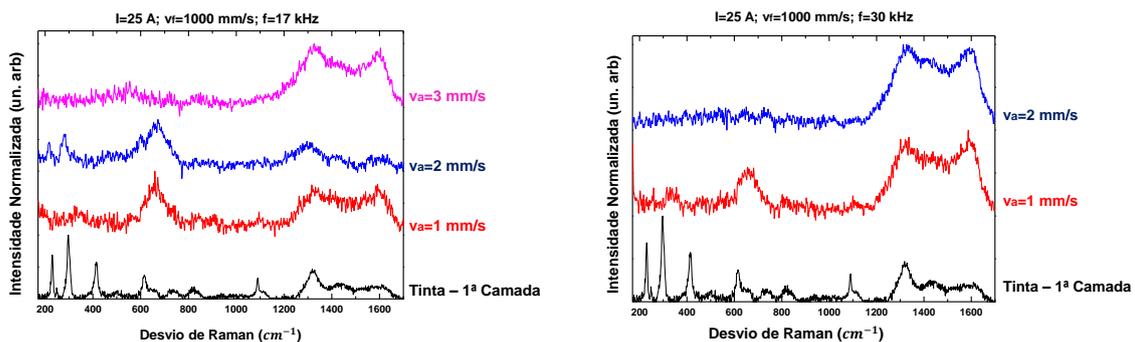


Figura 27 – Espectros de Raman para 25 A em função da frequência ($f=17$ e 30 kHz) e da velocidade da amostra ($v_a=1, 2$ e 3 mm/s).

Dos resultados obtidos é possível verificar o mesmo comportamento que o observado para a intensidade de corrente de 22A. A diminuição da velocidade da amostra, independente da frequência, origina uma melhor qualidade da limpeza [66], sendo neste caso observada pela diminuição do sinal de Raman relativo aos picos da tinta. De acordo com Shamsujjoha *et al.* que realizou experiências de remoção de tinta num substrato de aço naval, o aumento da velocidade da amostra resulta num aumento do número de passagens do laser necessárias para alcançar a remoção total da tinta [5]. Este

comportamento é observado nos nossos resultados, onde se verifica que as velocidades de amostras mais rápidas apresentam uma limpeza menos eficiente. No caso de $f=17$ kHz observa-se uma clara alteração do espectro de Raman das amostras com variação da velocidade da amostra. Para velocidades da amostra inferiores a 2 mm/s as superfícies já apresentam vestígios de oxidação, dada pela presença da banda aos 663 cm^{-1} [78]. Para $v_a=2$ mm/s ainda se nota a presença de picos relacionados com a camada de tinta para desvios de Raman mais baixos, podendo-se concluir que em algumas zonas testadas ainda havia presença de tinta, não se verificando uma superfície totalmente limpa. A presença dos picos de tinta pode ser explicada pela não uniformidade da camada de tinta, havendo sítios mais ou menos espessos, sendo por isso necessário uma maior ou menor energia. De notar que as bandas relacionadas com a alteração da tinta pelo laser estão também presentes em todos os espectros, independentemente da frequência, o que significa que estes parâmetros do laser não produzem energia suficiente para remover toda a camada de tinta. Contudo, a presença das bandas de oxidação, mostram que o laser já interagiu com a superfície metálica em algumas zonas das amostras, onde a tinta foi totalmente removida e o substrato oxidado.

Face a estes resultados obtidos, e não tendo sido observada nenhuma superfície que demonstrasse que a camada de tinta tinha sido totalmente removida optou-se por mudar a abordagem. Assim, e atendendo a que na amostra onde se observavam os picos de tinta (com pouca intensidade), se verificava também o aparecimento do pico de oxidação, resolveu-se então utilizar o procedimento de duas passagens já experimentado por Chen [9]. Utilizou-se, então, uma passagem de alta intensidade de corrente, na tentativa de eliminar a camada de tinta, e uma passagem de baixa intensidade de corrente, para eliminar a restante tinta, bem como a camada de oxidação, de modo a não se afetar a superfície metálica. Visto que a intensidade de corrente de 25 A era a que conferia a maior potência possível, para o laser utilizado neste trabalho, este foi o valor de corrente escolhido para a primeira passagem. Da análise inicial da alteração da potência, verificou-se que 16 A não interagia o suficiente com a amostra para se verificarem alterações, sendo esta corrente muito baixa e a energia não ser suficiente para a eliminação da camada superficial de tinta. Assim, a intensidade escolhia para a segunda passagem foi de 22 A, uma vez que esta intensidade permitiu observar algumas alterações, não tendo sido o suficiente para remover completamente a camada de tinta no teste com apenas uma passagem do laser. Sendo esta uma camada com uma espessura reduzida, e tendo em conta que com uma passagem a baixa velocidade já havia produção de compostos óxidos, então duas passagens, mesmo com intensidades diferentes poderia não resultar provocando uma maior camada de óxido. Assim sendo, e com o objetivo de encontrar um método rápido e eficiente testou-se apenas as velocidades de amostra de 2 e 3 mm/s. Em termos da frequência decidiu-se operar apenas com $f=17$ e 30 kHz. Observando os espectros anteriores onde se compararam o comportamento de cada frequência em função da intensidade de corrente (Figura 26), verifica-se que para $f=4$ kHz, e $v_a=2$ mm/s ainda há muita concentração de tinta na amostra. Uma vez que com as duas passagens se pretende, eliminar na primeira a tinta, e na segunda a camada de óxido, escolheram-se frequências que apenas com uma passagem já seja possível observar uma alteração significativa da superfície da amostra, reveladas pela ausência doo sinal relativo à tinta.

Observando os resultados de Raman (Figura 28), para duas passagens do laser é possível observar a total ausência de bandas relativas à camada de tinta. Analisando os resultados para as diferentes frequências verifica-se que para $f=30$ kHz, as duas velocidades da amostra testadas originaram uma superfície com uma camada de oxidação, tal como se pode constatar pela presença da banda de Raman aos 663 cm^{-1} . Este facto indica que esta combinação de intensidade de corrente e de frequência gera um pulso com uma energia muito elevada e que, mesmo para passagens rápidas de

$v_a=3$ mm/s, interage com a superfície gerando reações de oxidação, comprovando que há um limite para o qual o laser consegue remover toda a camada desejada sem interagir ou danificar a superfície.

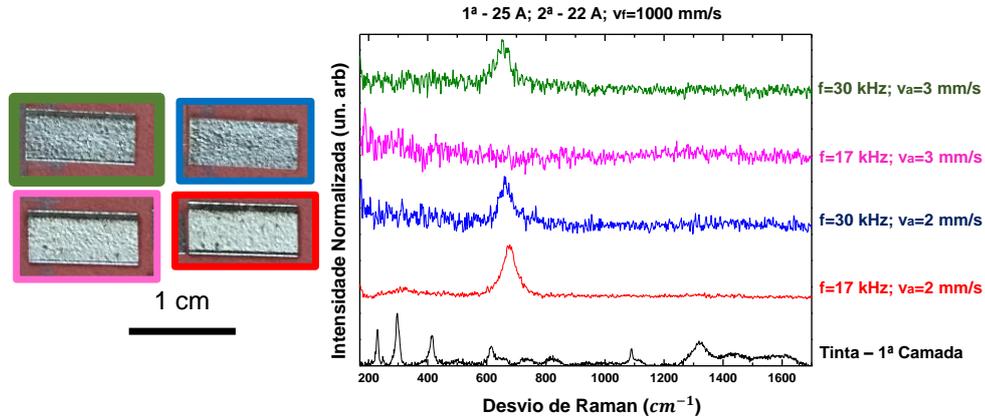


Figura 28 – Fotografia das amostras com espessura inicial de 0.04 ± 0.01 mm após o tratamento com 2 passagens de laser (25 A e 22 A) e os respectivos espectros de Raman, em função da velocidade da amostra e da frequência do pulso.

Com a diminuição da frequência (17 kHz) verifica-se que com $v_a=3$ mm/s já é possível obter uma superfície metálica sem qualquer vestígio de oxidação, obtendo-se assim uma velocidade ótima para o tratamento. No entanto, quando a velocidade da amostra diminui para 2 mm/s, realça-se o aparecimento da banda de Raman identificativa da oxidação do ferro. Este fenómeno está de acordo com os resultados iniciais que revelam que, para a mesma intensidade de corrente, com o aumento da frequência aumenta a energia envolvida no tratamento, e que portanto, mesmo com velocidades rápidas, a intensidade da radiação é tão alta que oxida a amostra. A diminuição da frequência, conjugada com a velocidade da amostra permite obter uma superfície totalmente livre de tinta e com um comportamento metálico, tal como se pretende neste processo de limpeza.

Para fazer a comparação entre as superfícies obtidas e a de referência realizaram-se testes com a técnica de perfilometria ótica, em que os resultados são apresentados na Figura 29. Foram analisados 2 parâmetros em cada imagem de perfilometria ótica. Os valores relativos à amostra de referência e à amostra tratada estão apresentados na Tabela 6.

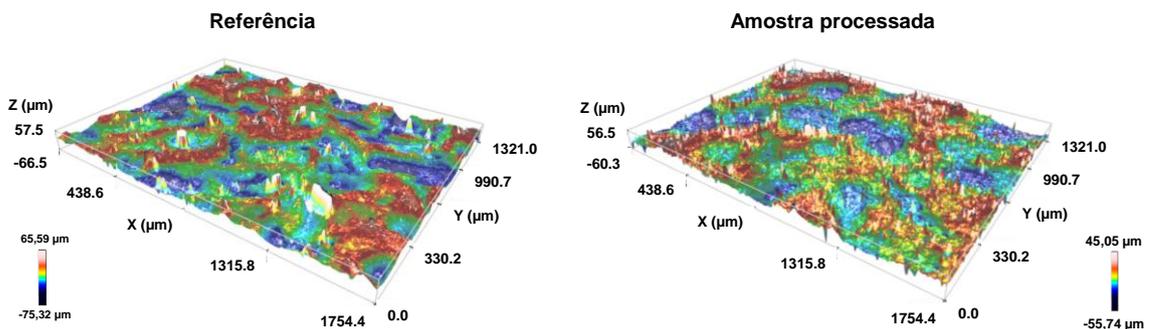


Figura 29 – Imagens de perfilometria ótica da superfície de referência e da superfície tratada com duas passagens do laser: 1ª - I=25 A; 2ª - I=22 A; $v_a=3$ mm/s; $v_r=1000$ mm/s e f=17 kHz.

Os resultados obtidos no perfilómetro ótico mostram que não existem variações significativas na rugosidade média da amostra de referência e da amostra tratada. Obtém-se por isso, uma superfície com uma rugosidade muito próxima da superfície de referência, uma vez que as diferenças estão dentro do erro do equipamento.

Tabela 6 - Parâmetros da análise de perfilometria ótica para a amostra com uma camada de tinta de 0.04 ± 0.01 mm de espessura e tratada a laser com duas passagens.

	Referência	Amostra tratada a laser (1° 25 A; 2° 22 A; $v_a=3$ mm/s; $v_f=100$ mm/s; $f=17$ kHz)
Sa (μm)	15.855	13.481
Sq (μm)	19.291	17.511

Para perceber se o tratamento a laser alterou a capacidade de adesão do substrato metálico realizaram-se as medições do ângulo de contacto. Pela literatura sabe-se que, quanto menor o ângulo de contacto melhor a capacidade de adesão de uma superfície, o que significa que o líquido molha a superfície [80]. Para além disso foi realizada uma análise da refletância de cada superfície. Foi calculada a área integrada de cada espectro e calculado o seu valor relativamente à amostra decapada fornecida pela empresa, que serviu de referência. Na Figura 30 são apresentados os valores de ângulo de contacto para várias amostras com diferentes parâmetros de processamento, bem como, o valor da refletância relativa para as amostras que apresentavam uma superfície metálica.

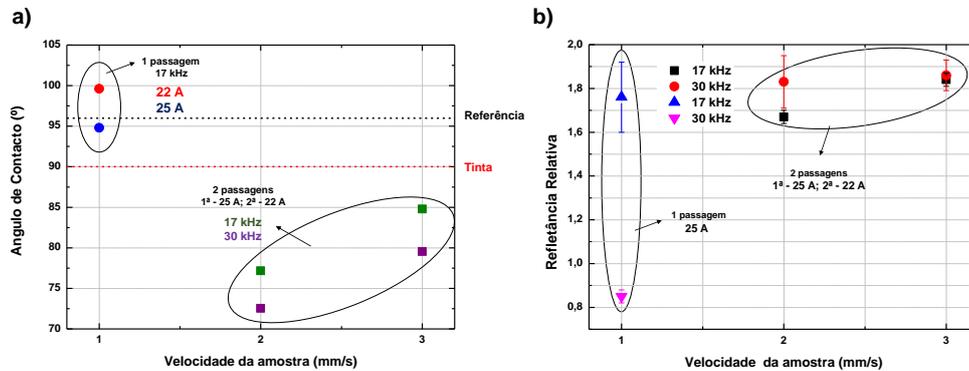


Figura 30 – Comparação entre uma e duas passagens com laser a frequências diferentes; a) Valores de ângulo de contacto; b) Valores de refletância relativos à amostra de referência.

Com base nos resultados da Figura 30 a) é possível comparar o efeito do número de passagens no ângulo de contacto, verificando-se que este diminui com o aumento do número de passagens do laser. Fazendo um paralelismo com o observado nos espectros de Raman, pode-se dizer que as amostras que apresentam um ângulo de contacto menor correspondem às superfícies que apresentam total ausência de tinta (de acordo com o espectro de Raman da Figura 28), apresentando em alguns casos uma superfície já com indícios de oxidação. Para o caso de apenas uma passagem do laser, observa-se que o ângulo de contacto é superior para a superfície tratada com menor valor de intensidade de corrente quando comparada com a amostra de referência. Isto significa que a primeira interação do laser a 22 A com a tinta dá origem uma superfície claramente hidrofóbica, não sendo este o tipo de superfície que se pretende após a limpeza.

Para o caso das amostras com duas passagens do laser, observa-se que com o aumento da frequência o ângulo de contacto diminui, revelando uma superfície mais hidrofílica. Contudo, as superfícies realizadas com $f=30$ kHz apresentam sinais de oxidação, não sendo adequada para o presente estudo, em que o objetivo passa por reproduzir os resultados obtidos pelo processo de decapagem. O facto das superfícies oxidadas apresentarem um ângulo de contacto mais baixo, resultando numa melhor capacidade de adesão quando comparadas com a superfície de referência está de acordo com o que foi mencionado no início, quando se explicou os procedimentos de decapagem e pintura de um navio. De modo a melhorar a capacidade de adesão do casco, este é limpo com água doce para poder formar

uma camada fina de óxido, facilitando a aplicação do primário. Este facto sugere que superfícies com ligeira oxidação apresentam uma capacidade de adesão superior quando comparadas com superfícies totalmente metálicas, confirmado por [81] onde se conclui que a oxidação provoca uma diminuição do ângulo de contacto.

Face aos resultados obtidos verifica-se que a superfície com os melhores parâmetros é a realizada com uma passagem com intensidade de corrente de 25 A seguida de uma de 22 A, $f=17$ kHz e $v_a=3$ mm/s. Neste caso verifica-se que o ângulo de contacto obtido é menor que o da superfície sem tratamento considerada como superfície de referência. Com estes resultados obtém-se uma superfície com maior capacidade de adesão da tinta relativamente à superfície da referência.

Relativamente aos valores da refletância (Figura 30 b), para o caso de uma só passagem com $f=30$ kHz observa-se um valor de refletância mais baixo, quando comparada com a amostra de referência. Tal resultado pode ser explicado pelo facto da amostra ter sido processada com uma potência de laser elevada do laser, o que poderá ter provocado a sua oxidação, apresentando por isso uma cor mais escura. As amostras com mais de uma passagem de laser, apresentam, claramente, um valor maior na refletância, indicando tratar-se de uma amostra mais metálica. Mais uma vez, e comparando estes resultados com os espetros de Raman, verifica-se que para a velocidade da amostra superior, as amostras apresentam uma menor intensidade dos picos de Raman relacionados com a oxidação do metal, ou até podem mesmo nem apresentar nenhum pico. Assim, na melhor amostra que apresenta como parâmetros de limpeza ($I=25$ A seguido de $I=22$ A; $v_a=3$ mm/s; $v_f=1000$ mm/s; $f=17$ kHz), verifica-se um aumento para o dobro da refletância em relação à amostra de referência.

Tratamento da amostra com duas camadas de tinta (espessura de 0.09 ± 0.02 mm)

Tendo sido obtido os melhores parâmetros para uma espessura de 0.04 ± 0.01 mm, e verificando que são necessárias duas passagens do laser com intensidades de corrente diferentes, foi aplicado o mesmo procedimento para amostras com espessura de tinta de **0.09 ± 0.02 mm**, que corresponde às duas primeiras camadas de tinta. Sabendo que a espessura é superior, testou-se primeiro $v_a=1$ e 2 mm/s, obtendo-se os espetros de Raman da Figura 31.

Sabendo que a presença das bandas de carbono amorfo (aos 1360 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}) valida a existência de uma camada de tinta [9], é possível verificar que para a frequência de 17 kHz, a tinta não foi removida na totalidade. Estes resultados permitem concluir que estes parâmetros (25 A e 22 A para $v_a=1$ e 2 mm/s) não são suficientes para remover toda a tinta da amostra. No entanto, o aparecimento do pico de oxidação para essa mesma frequência indica que já existem zonas em que a energia do pulso foi suficiente para retirar a camada de tinta na totalidade e oxidar a amostra. Estes comportamentos que podem parecer contraditórios, pelo facto de demonstrarem simultaneamente a existência de zonas com tinta e zonas já oxidadas, mas podem ser explicados pela não uniformidade das camadas de tinta, verificadas inicialmente, Figura 22. Uma outra possibilidade para a não uniformidade do tratamento a laser tem a ver com os resíduos que podem resultar da ablação ficarem à superfície da amostra. Nesse local, a energia transferida para o substrato já vai ser menor, podendo resultar numa limpeza não uniforme [5]. Para $f=30$ kHz é possível observar que a variação da velocidade da amostra proporciona superfícies totalmente diferentes. De facto, para $v_a=2$ mm/s é possível observar uma superfície que não apresenta sinal de Raman (comportamento característico de um metal), o que revela que estes parâmetros proporcionam uma remoção total da tinta e não oxidam a amostra, originando uma superfície semelhante à amostra de referência (amostra decapada). Por outro lado, para $v_a=1$ mm/s já se verifica a presença de sinal de Raman devido à

oxidação, sugerindo que o tempo que o feixe laser está a interagir com a amostra já é suficiente para a oxidar e que portanto, estes parâmetros (25 A e 22 A; $v_a=1$ mm/s; $v_f=1000$ mm/s; $f=30$ kHz), já não conduzem aos resultados desejados.

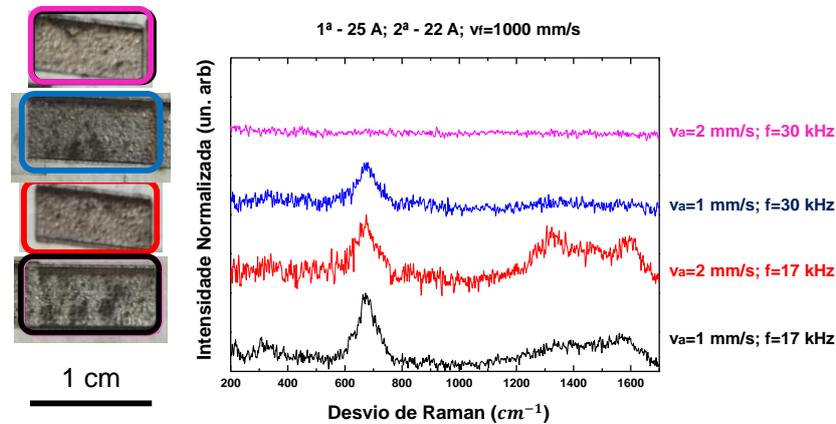


Figura 31 – Fotografia das amostras com espessura inicial de 0.09 ± 0.02 mm após o tratamento com 2 passagens de laser (25 A e 22 A) e os respetivos espectros de Raman, em função da velocidade da amostra e da frequência do pulso.

Para garantir que se conseguia realizar este tratamento mais rapidamente testaram-se os parâmetros que davam o melhor resultado para a velocidade de amostra mais rápida possível, ou seja, uma primeira passagem com 25 A e uma segunda com 22 A, $f=30$ kHz com $v_a=3$ mm/s. Na Figura 32 são apresentados os resultados desses testes comparativamente a $v_a=2$ mm/s. Torna-se visível que para o processamento com a velocidade de amostra mais rápida há vestígios de tinta, visíveis no aparecimento das bandas resultante do carbono amorfo e pela presença de picos de tinta para desvios de Raman mais baixos, coincidentes com o sinal de Raman relativo à primeira camada de tinta (vermelha). Estes resultados sugerem que para a $v_a=3$ mm/s o laser com estes parâmetros consegue retirar a segunda camada de tinta quase na totalidade. Para $v_a=2$ mm/s o laser elimina na totalidade as duas camadas de tinta e o resultado é uma superfície com um espectro de Raman representativo de um aço. Sendo possível realizar os mesmos testes, mas alterando a velocidade do feixe, foram testados os parâmetros: 25 A e 22 A; $f=30$ kHz; $v_a=2$ mm/s; $v_f=1500$ mm/s. Comparando os espectros com a amostra que em se obtém o resultado desejado (Figura 32), verifica-se que há aparecimento do pico de oxidação. Os resultados demonstram que, no geral, para uma velocidade do feixe superior, o feixe laser percorre mais vezes a amostra no mesmo intervalo de tempo pelo que, as amostras apresentam uma superfície com sinais de oxidação. Este comportamento é explicado pelo facto da velocidade do feixe ser muito rápida, pelo que o tempo que o feixe demora a passar consecutivamente no mesmo sítio é menor, não havendo por isso tempo da superfície arrefecer e dispersar o calor proveniente da irradiação do laser, levando então a uma grande concentração de energia (calor) no mesmo sítio num curto intervalo de tempo, o que promove a oxidação da amostra.

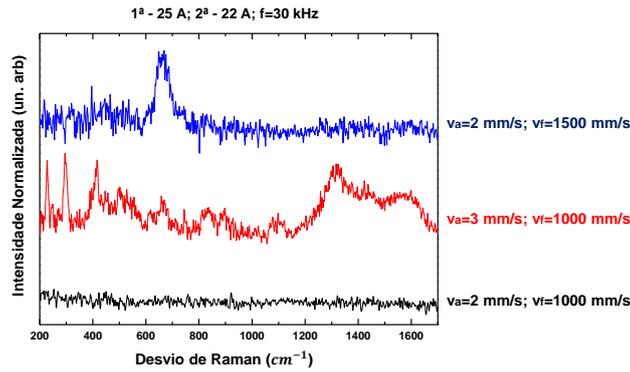


Figura 32 – Espectros de Raman para superfícies de espessura inicial 0.09 ± 0.02 mm tratadas com 2 passagens de laser (25 A e 22 A), em função da velocidade da amostra e do feixe laser.

Seria interessante determinar a espessura removida em cada situação, mas tal não foi possível uma vez que a espessura removida apresentava um valor muito superior ao que a técnica de perfilometria ótica permite medir. Também foi tentado usar um comparador de espessuras (o qual vai ser usado daqui em diante), mas a espessura removida era uma ordem de grandeza mais pequena que o erro do instrumento, pelo que o resultado não foi conclusivo.

Na Figura 33 são apresentados os resultados dos valores do ângulo de contacto e do valor de refletância para todas as amostras analisadas com esta camada de tinta que apresentavam uma superfície metálica ou oxidada. A amostra com os parâmetros, 25 A e 22 A; $f=30$ kHz; $v_a=3$ mm/s; $v_f=1000$ mm/s, não foi analisada pois ainda apresentava vestígios de tinta, não sendo portanto, uma superfície que correspondesse aos critérios de limpeza requeridos.

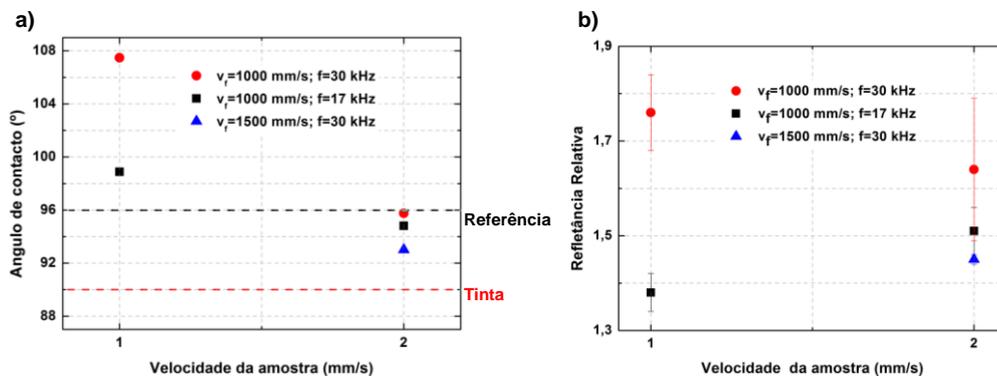


Figura 33 - a) Valores de ângulo de contacto e b) Valores de refletância relativos à amostra de referência. Comparação entre duas velocidades da amostra e do feixe laser para frequências diferentes.

Da Figura 33 retira-se que, a amostra tratada com os parâmetros experimentais que originaram a superfície metálica, de acordo com a análise de Raman, $v_a=2$ mm/s, $v_f=1000$ mm/s e $f=30$ kHz, apresentam um valor de ângulo de contacto próximo ao da superfície de referência (amostra decapada). De um modo geral, observa-se que as restantes amostras, que apresentam todas uma superfície oxidada apresentam um valor de ângulo de contacto menor, concordante com [81]. No entanto para $v_a=1$ mm/s, as amostras apesar de se encontrarem oxidadas apresentam um valor de ângulo de contacto superior. Isto pode dever-se ao facto da oxidação não ser uniforme e não ocorrer na superfície toda da amostra, levando a uma alteração nas propriedades da superfície tornando-a mais hidrofóbica.

Em termos da refletância, verifica-se que a amostra com o melhor resultado do espectro de Raman apresenta um aumento da refletância relativa em aproximadamente 60% em relação à amostra de referência. Verifica-se ainda que para a mesma velocidade da amostra, há uma diminuição da refletância relativa com o aumento da oxidação nas amostras, tal como seria de esperar.

Tratamento da amostra com três camadas de tinta (espessura de 0.18 ± 0.04 mm)

Na Figura 34 são apresentados os valores médios da espessura removida após uma passagem do laser em função da velocidade da amostra, da intensidade de corrente e da frequência do pulso, usando como método de medida um comparador e fazendo medições em vários pontos da amostra.

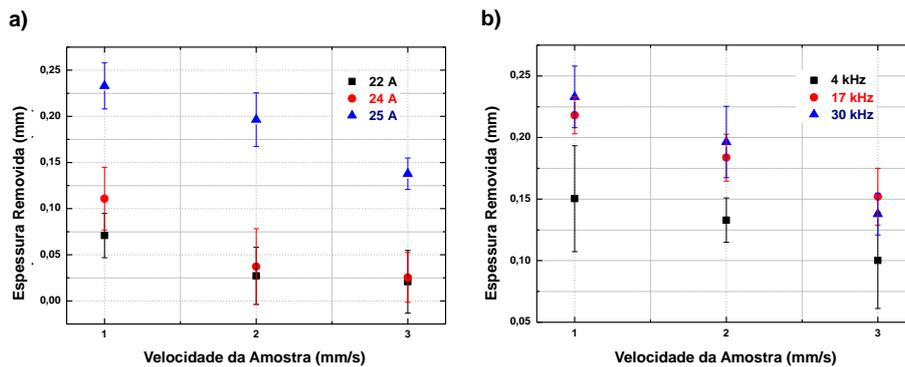


Figura 34 – Variação da espessura removida em função da velocidade da amostra: a) variação da intensidade de corrente para $f=30$ kHz; b) variação da frequência para $I=25$ A.

Dos resultados verifica-se que, fixando a frequência a 30 kHz com o aumento da intensidade da corrente a espessura removida aumenta, sendo este efeito significativamente maior para a intensidade de 25 A. A diminuição da velocidade da amostra provoca também um aumento da espessura removida, resultante de uma maior energia por amostra. Analisando a espessura removida para cada intensidade, e sabendo que a espessura a remover é de 0.18 ± 0.04 mm então é fácil de perceber que apenas a intensidade de corrente de 25 A consegue remover completamente a camada de tinta se a velocidade da amostra for 1 ou 2 mm/s. Por outro lado, verifica-se que para a menor velocidade da amostra, esta intensidade de corrente remove mais do que a espessura da camada de tinta, o que significa que o laser interagiu com o substrato. Relativamente ao efeito da frequência e apesar de inicialmente se ter descartado a frequência de 4 kHz, conclui-se novamente que a potência gerada pelos parâmetros de $I=25$ A e $f=4$ kHz não é a suficiente para remover toda a camada de tinta desta peça.

Na Figura 35 são apresentadas fotografias das amostras testadas com os 3 parâmetros de frequência para várias velocidades de amostra, bem como os espectros de Raman correspondentes à amostra tratadas com $f=4$ kHz em que se constata que efetivamente não há remoção total da tinta.

Analisando as fotografias da Figura 35 observa-se que para $v_a=2$ e 3 mm/s, se consegue remover a camada cinzenta da superfície. Efetivamente, o espectro de Raman corresponde à segunda camada de tinta. Para $v_a=1$ mm/s, verifica-se que é possível eliminar as duas camadas superficiais, obtendo-se apenas a primeira camada de tinta (vermelha), confirmada pelo espectro de Raman, concluindo-se, mais uma vez, que esta frequência não é a adequada para este tipo de tratamento.

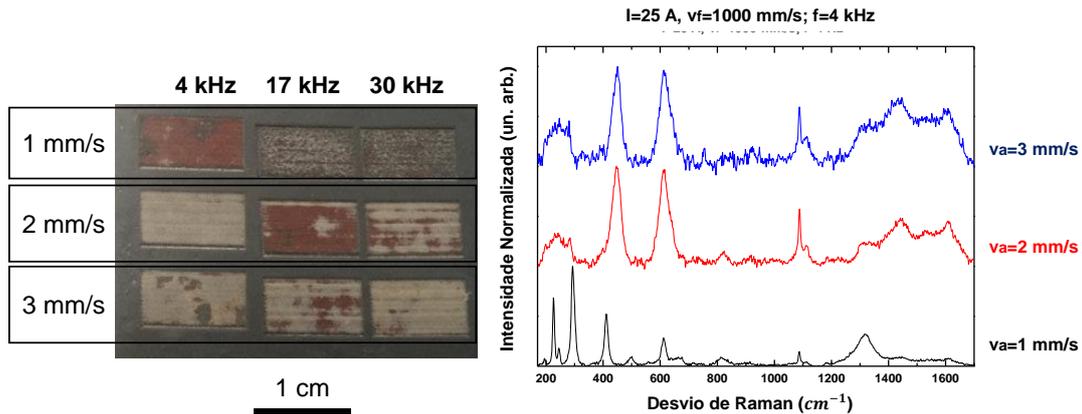


Figura 35 – Fotografia das amostras para uma intensidade de $I=25$ A. À direita, os espectros de Raman para as amostras realizadas com a frequência de 4 kHz.

É possível observar que no tratamento com $f=17$ e 30 kHz (Figura 36), a diminuição da velocidade da amostra origina mudanças significativas nos espectros, correspondentes à remoção das várias camadas de tinta. Para a $f=17$ kHz verifica-se que, com a diminuição da velocidade da amostra, as alterações correspondem à remoção da camada superficial, observando-se neste caso bandas características da segunda camada de tinta. Após a remoção das 2 camadas superficiais, são observadas as bandas relacionadas com a primeira camada de tinta. Através desta análise é possível concluir que nenhum dos parâmetros testados para este caso permite a remoção total das várias camadas de tinta. A energia incidente na amostra não é a suficiente para remover a espessura total de tinta, mesmo para a menor velocidade da amostra, que apesar de apresentar uma banda de Raman correspondente à oxidação do substrato, também apresenta as bandas de 1360 e 1600 cm^{-1} relacionadas com a interação do laser com a tinta.

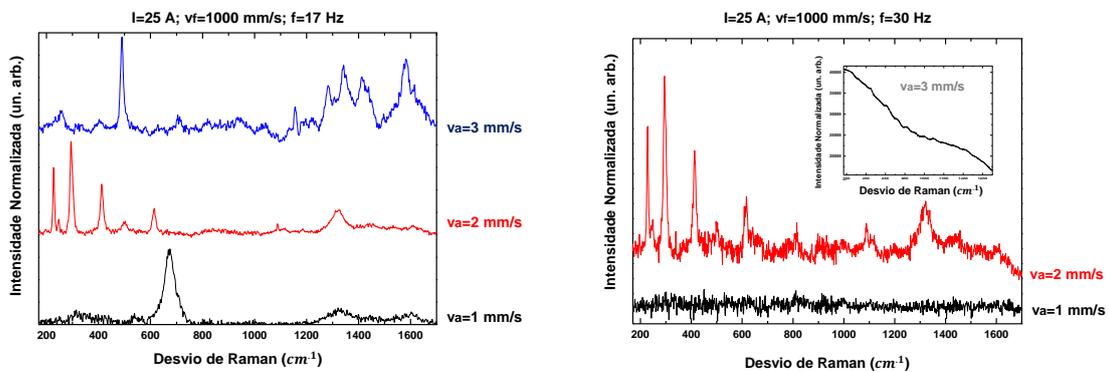


Figura 36 – Espectros de Raman em função da velocidade da amostra para $f=17$ e 30 kHz.

Para $f=30$ kHz (Figura 36 do lado direito) verifica-se o mesmo comportamento com a diminuição da velocidade da amostra, contudo para a maior velocidade da amostra ($v_a=3$ mm/s) não foi possível identificar bandas de Raman pois o espectro apresentava uma grande intensidade de luminescência, o que permite concluir que os parâmetros utilizados neste caso não conseguem remover nenhuma camada de tinta. Com uma velocidade mais baixa ($v_a=1$ mm/s) consegue-se uma superfície sem sinal de Raman e sem sinais de luminescência, característico de uma superfície metálica, como se pretende reproduzir neste trabalho.

De acordo com estes resultados, realizaram-se análise do ângulo de contacto e de refletância. Compararam-se os melhores parâmetros ($I=25$ A, $v_a=1$ mm/s, $v_f=1000$ mm/s) para a frequência ótima

$f=30$ kHz e para $f=17$ kHz que ainda apresenta vestígios de tinta. Os resultados são apresentados na Figura 37, que evidencia que no caso da amostra ainda com tinta ($f=17$ kHz) tanto a refletância como o ângulo de contacto apresentam um valor superior ao da amostra de referência. Em termos do ângulo de contacto verifica-se que este é muito elevado, o que já se verificava nas anteriores, resultado de alguma modificação da superfície pelo laser. No caso da refletância, apesar da amostra estar oxidada, resulta numa refletância superior à amostra de referência.

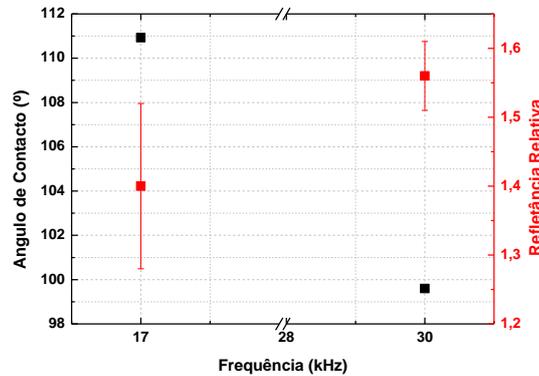


Figura 37 – Comparação dos valores de ângulo de contacto (preto) e da refletância relativa (vermelho) para diferentes frequências e $I=25$ A, $v_a=1$ mm/s e $v_f=1000$ mm/s.

Para os melhores parâmetros verifica-se um ângulo de contacto superior ao da referência (96°), contudo é de salientar que a diferença não é significativa, indicando uma superfície com uma capacidade de adesão da mesma ordem da amostra de referência. Em termos de refletância é possível obter uma amostra que apresenta uma refletância 50% superior à amostra de referência, sendo esta caracterizada por um brilho metálico intenso, validando a qualidade da limpeza da superfície.

Tratamento da amostra com sete camadas de tinta (espessura de 0.51 ± 0.08 mm)

Por último realizaram-se os testes de limpeza para a superfície com elevada espessura de tinta. Tendo em consideração que a camada de tinta era muito elevada quando comparada com as outras peças e, sabendo já que para velocidades da amostra rápidas o tratamento por laser não produz os resultados desejados, foi apenas testada a velocidade da amostra mais baixa (1 mm/s). Além disso, e com base nos resultados dos testes anteriores, a corrente que gera maior remoção da tinta é a de 25 A, sendo por isso a única corrente testada neste caso. As frequências analisadas foram apenas as de 17 e 30 kHz uma vez que na análise das peças com uma e três camadas de tinta se verificou que a frequência mais baixa (4 kHz) não surtiu os efeitos desejados, verificando-se no espectro de Raman, bandas relacionadas com a composição das tintas. Na Figura 38 são apresentadas as medidas da espessura removida em função da frequência do pulso e do número de passagens do laser. Verifica-se, como esperado, que com o aumento do número de passagens maior é a espessura removida.

Os resultados apresentados na Figura 38 permitem selecionar os parâmetros que efetivamente permitem a completa remoção da camada de tinta. Sabendo que a camada de tinta em questão tem uma espessura de 0.51 ± 0.08 mm, os parâmetros de frequência e número de passagens que podem originar uma superfície limpa são: 2 passagens a $f=17$ kHz; 3 passagens a $f=17$ kHz; ou 3 passagens a $f=30$ kHz. Na Figura 39 são apresentados os espectros de Raman para essas amostras.

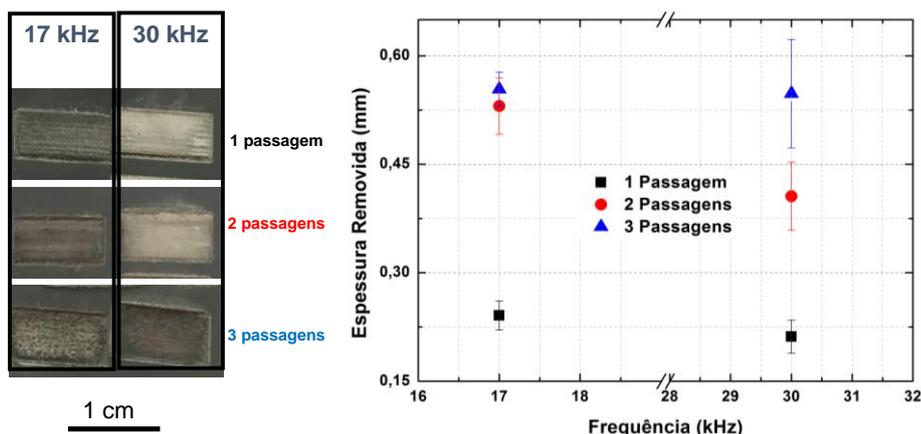


Figura 38 – Fotografia das amostras com espessura inicial de 0.51 ± 0.08 mm após o tratamento com $I=25$ A e $v_a=1$ mm/s. Efeito da relação entre a frequência do pulso e o número de passagens do laser.

Os espectros representam a média de várias zonas da amostra, verificando-se mais uma vez a não uniformidade das camadas de tinta, como se pode constatar nos espectros adquiridos para a $f=17$ kHz e duas passagens do laser, em que as zonas escolhidas são claramente distintas e podem ser identificadas como: zona 1 – espectro de luminescência e por isso pode estar relacionado com as camadas de tinta 5 e 7, das quais não foi possível obter sinal de Raman; zona 2: bandas relacionadas com a tinta; zona 3 – superfície metálica. No entanto, para $f=17$ kHz e 3 passagens do laser observa-se um espectro de Raman típico de um metal, sem sinal de Raman, concluindo-se que se está na presença de uma superfície sem resíduos de tinta e totalmente limpa. Para $f=30$ kHz, as 3 passagens do laser revelam um espectro de Raman com duas zonas diferentes: zona onde ainda há várias camadas de tinta (zona 2) e uma zona metálica (zona 1).

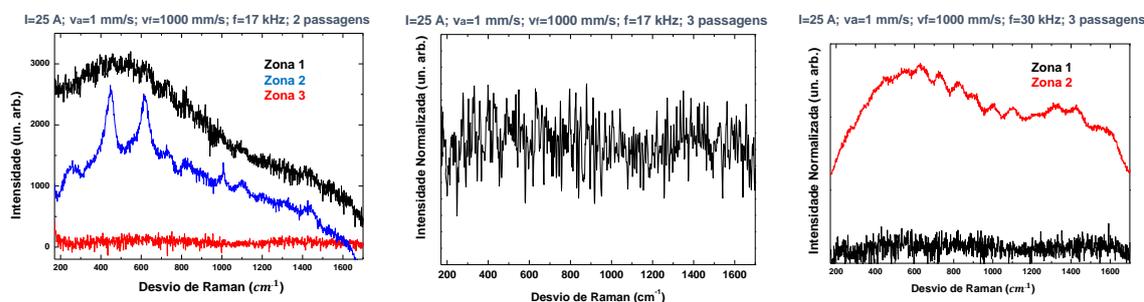


Figura 39 – Espectros de Raman para as amostras tratadas com $I=25$ A; $v_a=1$ mm/s e $v_f=1000$ mm/s. À esquerda: $f=17$ kHz e duas passagens do laser. Ao centro: 17 kHz e três passagens do laser. À direita: 30 kHz e três passagens do laser.

Na análise das duas frequências e do diferente número de passagens do laser, fica claro pelos espectros de Raman, que o resultado pretendido é obtido com a amostra tratada com 3 passagens do laser e com $I=25$ A, $f=17$ kHz, $v_a=1$ mm/s, $v_f=1000$ mm/s. Para estes parâmetros realizou-se um tratamento com uma velocidade do feixe maior. A comparação destes resultados encontra-se na Figura 40.

Da Figura 40 observa-se que com o aumento da velocidade do feixe não há uma melhoria na remoção da tinta, e que aparecem as bandas relacionadas com o carbono amorfo, resultante da interação do laser com as camadas de tinta que cobriam a peça. Assim sendo, conclui-se que para esta espessura de tinta uma velocidade do feixe menor é a que apresenta os melhores resultados, e que são concordantes com a amostra de referência analisada inicialmente.

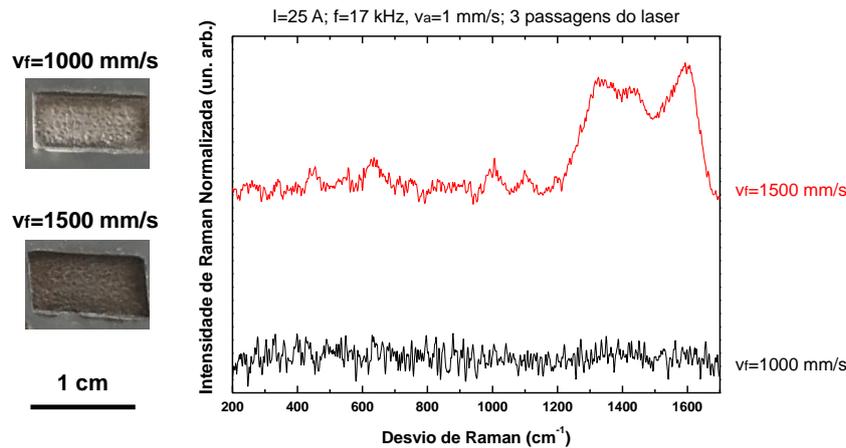


Figura 40 – Fotografias das amostras e espectros de Raman para $I=25$ A; $v_a=1$ mm/s; $f=17$ kHz e 3 passagens do laser. Efeito da velocidade do feixe.

Na Figura 41 são apresentadas as imagens de perfilometria ótica das amostras da Figura 40 e da amostra de referência. Na Tabela 7 são expressos os parâmetros relacionados com a rugosidade das superfícies.

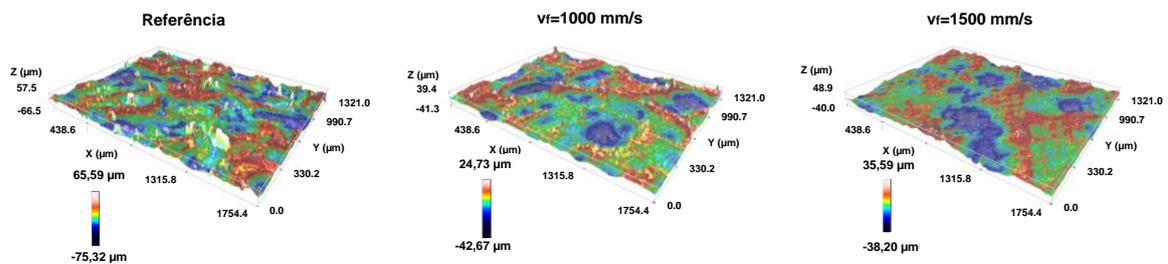


Figura 41 – Imagens de perfilometria ótica para as várias amostras com parâmetros fixos de $I=25$ A, $f=17$ kHz; $v_a=1$ mm/s; 3 passagens do laser. Efeito da velocidade do feixe.

Tabela 7 – Parâmetros da análise de perfilometria ótica para as amostras com uma espessura de tinta de 0.51 ± 0.08 mm para os parâmetros fixos de $I=25$ A; $f=17$ kHz; $v_a=1$ mm/s.

	Referência	$v_f=1000$ mm/s	$v_f=1500$ mm/s
Sa (μm)	15.855	9.7399	11.184
Sq (μm)	19.291	12.932	13.682

Comparando a superfície das amostras tratadas pelo laser com a superfície de referência verifica-se que o processamento por laser provoca uma diminuição da rugosidade média. Este comportamento pode resultar do facto do laser poder originar temperaturas próximas da temperatura de fusão do material, de tal forma que a superfície do metal fica menos rugosa e mais uniforme. Shamsujjoha *et al.* reportaram um comportamento análogo, onde o substrato metálico fundia e solidificava, aquando do processo de remoção de uma camada *epoxy* [5]. Contudo, no nosso estudo, a rugosidade entre as duas amostras tratadas a laser não varia muito, o que pode advir do facto da amostra com $v_f=1500$ mm/s ainda ter vestígios de tinta da camada vermelha, como se viu nos espectros de Raman, enquanto a amostra com $v_f=1000$ mm/s apresenta uma superfície metálica.

Uma maneira de alterar a rugosidade da superfície poderia passar por realizar uma passagem final com potência elevada e com frequência diferente da utilizada para a limpeza. Assim, o laser não incidia nas mesmas zonas, provocando protuberâncias na superfície, aumentando a sua rugosidade

média. Um procedimento semelhante foi realizado por Li *et al.* que estudaram a limpeza de tinta de uma superfície com recurso a laser e posterior capacidade de adesão da superfície [2]. Li *et al.* verificaram ainda que era necessário texturizar a superfície para conferir uma boa capacidade de adesão às camadas de tinta, dado que o tratamento a laser originava uma superfície com uma rugosidade média baixa.

O desnível provocado pela espessura da tinta removida impossibilitou tirar fotografias na perpendicularidade impedindo a medição do ângulo de contacto. Deste modo, apenas foi possível realizar a análise dos valores da refletância, Figura 42. Sabendo que a amostra que apresentou melhor resultado foi tratada com 3 passagens do laser, foram comparadas as várias frequências.

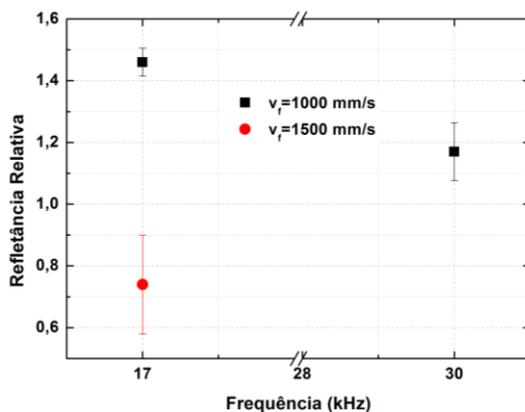


Figura 42 – Refletância relativa em função da frequência para 3 passagens do laser com os parâmetros fixos: $I=25$ A, $v_a=1$ mm/s, $v_f=1000$ mm/s.

Comparando os resultados em termos de refletância com as fotografias da Figura 38 e os espectros da Figura 39 observa-se que a superfície para $f=17$ kHz e $v_f=1000$ mm/s apresenta um valor de refletância aproximadamente 50% superior à amostra de referência. É de lembrar que pelos espectros de Raman esta amostra apresentava uma superfície metálica, pelo que se confirma que a camada de tinta foi totalmente removida e a amostra apresenta uma superfície com uma grande qualidade de limpeza.

Para $f=30$ kHz, a superfície contém ainda vestígios de tinta, razão pela qual a sua refletância é menor que a da amostra com $f=17$ kHz, uma superfície metálica que não apresenta qualquer vestígio de tinta. Alterando a velocidade do feixe para a frequência ótima ($f=17$ kHz) verifica-se que há uma diminuição da refletância. Sabendo, pelo espectro de Raman, que a amostra para $v_f=1500$ m/s não se encontra totalmente livre de tinta, significa que em termos de refletância podemos ter um valor menor, sendo que esta não apresenta uma superfície metálica.

Caracterização química e estrutural de uma amostra tratada a laser

Para concluir o estudo para as peças com espessura controlada, escolheu-se uma amostra em que os resultados fossem os pretendidos e esta foi analisada por difração de raios-X, por microscopia ótica e análise elementar, comparando-a com a amostra de referência. Para este estudo foi selecionada a amostra tratada para a menor espessura de tinta com duas passagens com o laser (25 A e 22 A, $f=17$ kHz, $v_a=3$ mm/s e $v_f=1000$ mm/s). A comparação dos difratogramas da análise de DRX à amostra após a passagem do laser e à amostra de referência encontra-se na Figura 43.

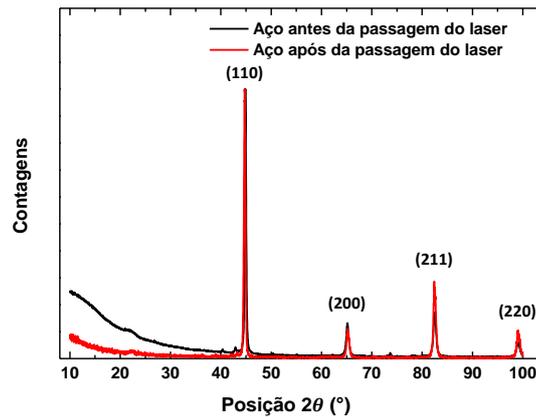


Figura 43 – Comparação por análise de DRX entre uma amostra após o processamento laser e a amostra de referência.

Os resultados de DRX permitem detetar a presença da fase α do ferro, a fase da ferrite. Este resultado é concordante com a análise inicial do substrato efetuada na Figura 21 e permite concluir que o laser não altera a estrutura do aço, tornando-se numa vantagem a ter em conta com o processo de limpeza por laser.

Sabendo da análise inicial que a rugosidade média da amostra diminui com o processamento do laser, as amostras foram observadas no microscópio ótico para caracterizar o aspeto superficial, Figura 44. Da análise superficial observa-se que não há uma alteração na rugosidade.

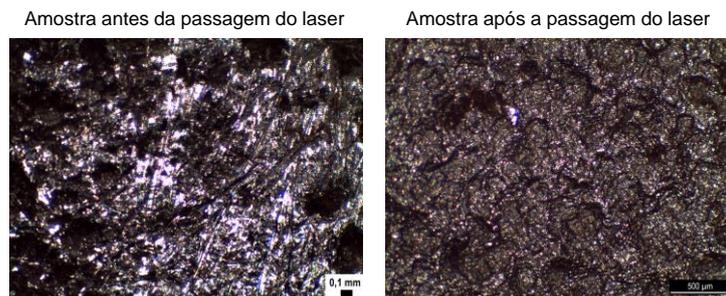


Figura 44 – Análise à superfície da amostra antes e após a passagem do laser.

Por último, as análises de microscopia eletrónica de varrimento e da análise elementar do substrato após a interação do laser, são apresentadas na Figura 45. Da análise do gráfico de EDS conclui-se que a composição do substrato após a passagem do laser é semelhante à inicial, Figura 21.

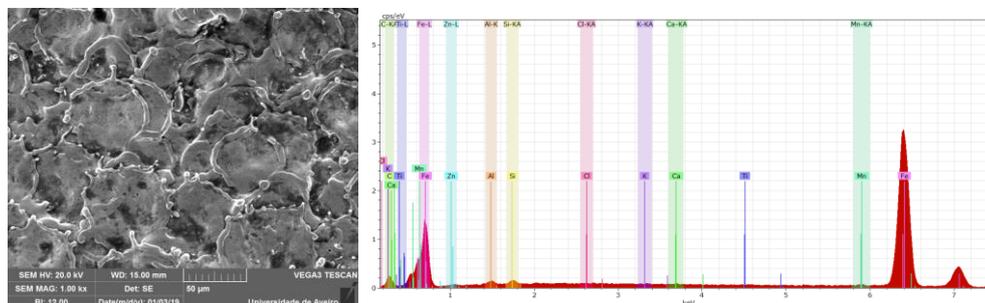


Figura 45 – Imagem de SEM e análise elementar da amostra após o tratamento laser.

A presença dos elementos manganês, cálcio, alumínio e silício, ainda que com pouca intensidade, confirma que o substrato não foi alterado, estando também presentes na amostra de referência. A

presença de zinco pode indicar que ainda há presença da camada do *showprimer*, no entanto esta tem uma intensidade tão pequena que é quase desprezável.

Da imagem de SEM (Figura 45) é ainda possível observar o resultado da interação do laser na superfície, observando-se os pontos onde os pulsos do laser interagiram com a amostra. O espectro obtido pode ser comparado com a literatura [7], onde o espectro apresentado anteriormente na Figura 10 relativo a uma superfície limpa com um laser, apresenta grandes semelhanças com o adquirido neste trabalho, mostrando que o este processamento não alterou a composição elementar da amostra.

4.3 Estudo de um caso real extremo

Estando provado que este método pode ser utilizado para a remoção da tinta, pretende-se agora analisar um caso real. Assim optou-se por usar peças removidas de um navio contendo várias camadas de tintas. De ressaltar que estes são casos extremos em que estas peças foram removidas do navio por estarem muito danificadas e já não podem ser reparadas, optando a **NavalRia** pela sua substituição por chapas novas. Sobre estas amostras realizaram-se testes com os parâmetros obtidos para a peça de maior espessura de tinta. No entanto, foi observado que estes parâmetros tornavam o processo muito demorado. Na Figura 46 são mostradas fotografias das amostras utilizadas e na Figura 47 são apresentadas as fotografias dos testes realizados no laser de Nd:YAG.

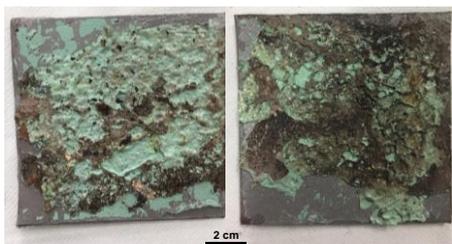


Figura 46- Exemplos das amostras utilizadas para o caso real extremo.

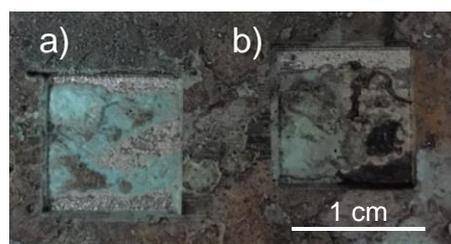
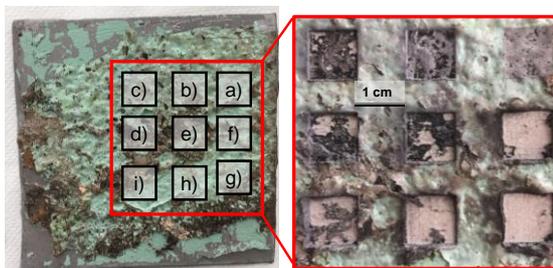
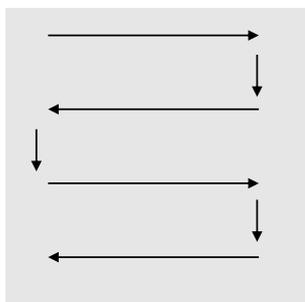


Figura 47 – Testes realizados para uma peça removida de um navio. $I=25$ A, $f=17$ kHz, $v_f=1000$ mm/s. a) $v_a=1$ mm/s; b) $v_a=0,5$ mm/s.

Da Figura 47 é possível concluir que, apesar dos parâmetros serem os otimizados para a camada de maior espessura, para estes casos extremos não é possível obter os mesmos resultados. A camada de tinta não é homogênea, havendo uma diferença de espessura muito grande numa área pequena. Dos resultados verifica-se que o laser consegue remover a tinta em alguns sítios, observando-se em algumas zonas uma superfície com brilho metálico, no entanto existem outras zonas ainda com uma grande camada de tinta. De notar também que o número de passagens nestes casos teve de ser superior a 10, o que para a amostra de $v_a=1$ mm/s significa um tempo superior a 100 segundos para realizar uma limpeza de 1 cm^2 e para a amostra de $v_a=0.5$ mm/s um tempo superior a 200 segundos. Deste modo, o trabalho foi interrompido, não se tentou continuar até obter uma superfície totalmente limpa, pois o número de passagens já era muito elevado o que tornava este processo muito lento.

Visto que a potência do laser de Nd:YAG disponível não era suficiente para a remoção da tinta neste caso real, optou-se por estudar o efeito de um outro laser disponível no laboratório, um laser de CO_2 , cujo comprimento de onda é de 10600 nm. No caso das amostras tratadas com o laser de CO_2 a espessura da amostra não foi tida em conta e foi apenas analisada a percentagem final de área de tinta que ainda lá continuava. Relembra-se que estas peças apresentam uma camada de tinta muito irregular e que são um caso extremo, que foram removidas do navio por já se encontrarem extremamente danificadas.

Ao contrário do laser de Nd:YAG que se utilizou antes, o sistema laser de CO₂ disponível não tem uma cabeça galvanométrica acoplada, pelo que é o próprio feixe laser a deslocar-se ao longo da amostra, num esquema como o apresentado na Figura 48. De notar também que, ao contrário do laser de Nd:YAG que era pulsado, o laser de CO₂ opera em modo contínuo. A velocidade da deslocação do feixe e a distância entre as linhas são parâmetros controláveis.



a) P=10 %; b) P=15 %; c) P=20 %; d) P=25 %; e) P=30 %; f) P=35 %;
g) P=40 %; h) P=45 %; i) P=50 %

Figura 48- Explicação do percurso do feixe no laser de CO₂. **Figura 49- Amostra processada com o laser de CO₂ com uma $v_f=30$ mm/s e variando a potência.**

Fizeram-se vários testes e verificou-se que as velocidades que apresentavam o efeito desejado se encontravam entre 25 e 35 mm/s, sendo um exemplo apresentado na Figura 49. À semelhança do caso inicial as superfícies foram analisadas através do software *ImageJ*. Na Figura 50 são apresentados os resultados da percentagem de área com tinta em função da potência do laser para as várias velocidades do feixe laser.

Verifica-se que para potências entre 30 e 40% da potência máxima do laser, a camada de tinta é praticamente removida na totalidade. A velocidade de 30 mm/s permite obter percentagens de tinta de aproximadamente de 2% para 40% da potência máxima do laser. Para potências superiores verifica-se que a percentagem de área de tinta removida diminui com o aumento da potência. Isto poderá ser explicado pela não uniformidade da tinta, verificando-se sempre para as amostras realizadas com 45 e 50% da potência máxima do laser. Uma explicação para esta tendência tem a ver com o facto destas amostras estarem posicionadas no centro das peças testadas e esta ser a zona com maior espessura de tinta. A zona onde foi testada a potência de 30% encontra-se na extremidade da peça, onde a espessura de tinta é muito menor. A medição para 45% de potência e $v_f=25$ mm/s, é o único que não segue a tendência dos resultados, o que se pode dever a um erro experimental da medição ou uma zona em que a peça apresentava uma camada de tinta mais espessa.

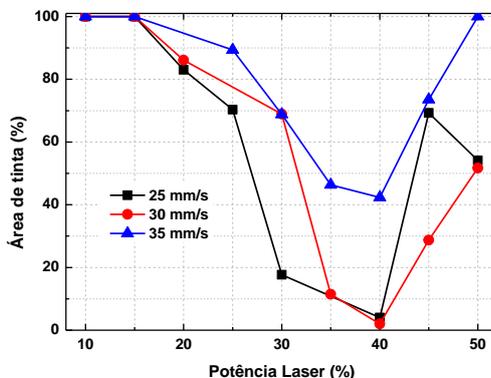


Figura 50 – Gráfico da relação entre a potência do laser e a percentagem de tinta da amostra.

A superfície processada com 40% da potência do laser foi analisada através do perfilômetro ótico, uma vez que é a que apresenta menos percentagem de tinta. As imagens são apresentadas na Figura 51 e os vários parâmetros de rugosidades analisados apresentados na Tabela 8.

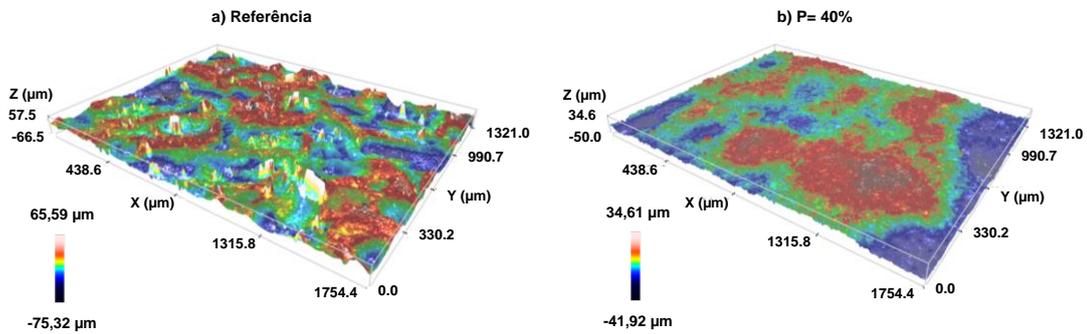


Figura 51 – Imagens do perfilômetro ótico para a referência e para a amostra processada com $v_f=30$ mm/s, $P=40\%$.

Tabela 8 – Parâmetros da análise de perfilometria ótica para as amostras processadas com o laser de CO_2 .

	Referência	$P=40\%$
S_a (μm)	15.855	9,0507
S_q (μm)	19.291	11,737

Os resultados demonstram uma rugosidade média menor para a amostra que foi processada com o laser. Sabendo da Figura 8 que para um comprimento de onda da ordem do laser de CO_2 , um aço reflete quase na totalidade, então é possível afirmar que o laser não interage com a superfície metálica. No entanto, há interação entre o laser e a superfície de proteção (primário) maioritariamente composta por zinco. Sabendo que o zinco absorve mais a radiação do laser de CO_2 que o aço, comprovado pelo espectro de absorção do zinco em [82], e que apresenta uma condutividade térmica elevada, sendo o seu valor em média 116 W/mK, enquanto que o ao apresenta um valor de aproximadamente 50 W/mK [83], é possível que transfira o calor para o substrato metálico, acabando por o aquecer e uniformizar a sua superfície.

Para além dos parâmetros da rugosidade, estimou-se através do comparador de espessuras o valor de espessura removida para esta amostra. Com estes parâmetros o laser removeu aproximadamente 1.47 ± 0.50 mm. Os resultados obtidos permitem concluir que este tipo de laser tem resultados favoráveis para uma espessura de tinta de vários milímetros, tendo os melhores resultados sido obtidos com os parâmetros $v_f=30$ mm/s e $P=18$ W.

4.4 Hipótese de implementação da tecnologia na indústria

Com um futuro totalmente tecnológico à nossa frente as empresas têm de alterar os seus processos de modo a responder às exigências do mercado de modo a garantirem uma produção com a maior qualidade e rapidez. Para isso, tornar-se necessário que as empresas adotem novas técnicas de produção recorrendo com preferência a processos mais eficazes, mais rápidos e com um custo inferior às técnicas convencionais. Através deste trabalho foi provado que a tecnologia laser é uma ferramenta eficaz para a decapagem dos cascos dos navios. Esta é uma etapa chave para um processo de pintura eficaz e duradouro, sendo a limpeza do metal uma característica necessária para garantir

a posterior adesão do primário e da tinta que servem como barreira à corrosão e a outros agentes que podem degradar a estrutura do navio.

O processo convencional (decapagem por jato de granalha) tem um rendimento médio, entre 2 e 4 m²/hora, dependendo da espessura de tinta a remover. Através da otimização de um sistema adequado às necessidades da empresa poderá ser possível realizar este tratamento de uma forma mais eficaz, com uma velocidade mais rápida e sem formação de resíduos.

A implementação deste tipo de tecnologia na indústria naval poderá passar por adequar sistemas análogos que já existem noutras indústrias, nomeadamente da aeroespacial. O sistema a implementar deverá ser composto por um laser acoplado a um sistema móvel (robot) de modo a varrer toda a estrutura do navio. Para além disso é também necessário um sistema de extração e filtragem dos gases produzidos bem como um sistema capaz de monitorizar a qualidade da limpeza em tempo real. Uma possibilidade seria um robot do género do **RLCRS – Robotic Laser Coating Removal System** (Figura 52 a) e b), um sistema com um laser de CO₂ com potência de 8 kW usado para limpeza de aviões na Força Aérea Americana. Este projeto, segundo os autores, resultou numa poupança anual de aproximadamente 7,5 milhões de dólares, entre custos relacionados com materiais e tratamento de resíduos [84].

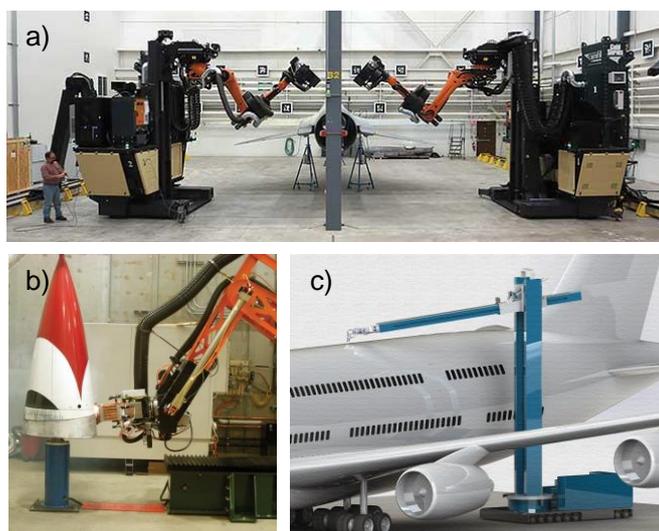


Figura 52 – Exemplos de sistemas de limpeza robotizados usados para limpeza de aviões. a) e b) RLCRS - Robotic Laser Coating Removal System [84] [85]; c) Laser Coating Removal Robot [87].

Uma outra possibilidade passa pelo sistema **Laser Coating Removal Robot da LR Systems**, um laser de CO₂ com potência de 20 kW utilizado para limpeza de aviões comerciais [86], Figura 52 c) que tem um período de funcionamento longo sem necessidade de grandes manutenções, reduzindo assim os custos associados à manutenção do equipamento. No entanto, é de salientar que este tipo de técnica necessita de um grande investimento inicial devido aos custos de implementação do sistema, o investimento para o laser e para o sistema robotizado. Contudo, os exemplos já industrializados mostram que este tipo de investimento acaba por ser compensado ao longo do tempo pela redução de vários custos, nomeadamente a redução do número de operadores necessários para a realização do trabalho, diminuindo o tempo necessário para a execução do trabalho, e eliminando a etapa de limpeza dos resíduos, aumentando a produtividade

5. Conclusões e trabalho futuro

O objetivo desta dissertação passou por estudar a viabilidade da aplicação da tecnologia laser na remoção de tinta dos cascos dos navios, em colaboração com a **NavalRia**. Neste trabalho demonstrou-se que a tecnologia laser constitui efetivamente uma alternativa à limpeza convencional de jato de granalha que para além de poluir e ser agressiva para o meio ambiente e para os próprios trabalhadores, é também dispendiosa visto necessitar de uma grande quantidade de equipamentos.

O estudo teve início com testes para explorar as combinações dos vários parâmetros do processo em peças com camadas de tinta controlada, fornecidas pela **NavalRia**. Recorrendo à análise de espectroscopia de Raman foi possível analisar as superfícies após a interação com o laser permitindo assim a escolha dos parâmetros ótimos para cada espessura de tinta, tendo como referência a existência ou não do sinal de Raman característico da tinta.

Os estudos realizados, mostram que a taxa de remoção da tinta depende da intensidade de corrente do laser (potência), e que para um aumento desta intensidade é possível reduzir o tempo de exposição necessário para uma remoção completa das camadas de tinta, sendo os valores ótimos de intensidade de corrente entre 22 e 25 A, que correspondem aproximadamente a potências entre 16 e 24 W dependendo da frequência do pulso. No entanto, para as intensidades de corrente mais elevadas podem ocorrer modificações da superfície, oxidando-a. Este fenómeno foi confirmado pela banda de Raman aos 663 cm^{-1} característica da presença de óxidos. De salientar que numa aplicação futura deste processo, as superfícies com oxidação podem ser interessantes, pois podem eliminar o processo de limpeza por água doce, que se realiza para obter uma camada fina de óxido, de modo a aumentar a capacidade de adesão da tinta. No entanto, no presente estudo, o objetivo foi reproduzir uma amostra decapada, tendo por isso como requisito a obtenção de uma superfície metálica.

Além da intensidade da corrente, foi demonstrado que a velocidade da amostra é outro parâmetro fundamental a ter em conta para alcançar os resultados desejados. Verificou-se que uma velocidade mais lenta podia originar uma alteração ou oxidação do substrato, mas uma velocidade da amostra mais rápida não permite remover a espessura total da tinta. Os estudos realizados permitiram concluir que a frequência do pulso é um fator a ter em consideração e que para ter os resultados desejados era necessário utilizar as frequências mais altas, 17 e 30 kHz.

O trabalho realizado mostrou também que em peças com camadas de tinta de menor espessura, uma passagem de laser a 22 A não gerava os resultados desejados, havendo sempre a presença das bandas relacionadas com os elementos da tinta e uma passagem com intensidade de corrente de 25 A gerava oxidação da superfície, ressalvando que esta não era a superfície que se queria reproduzir neste estudo. Assim sendo, optou-se por realizar tratamentos com duas passagens do laser, uma com intensidade de corrente de 25 A para remover a camada de tinta e outra de 22 A para eliminar a camada de óxido formada após a passagem do laser.

Com o aumento da espessura da camada de tinta foi necessário aumentar o número de passagens do laser. Para a peça com maior espessura de tinta observou-se que as velocidades de amostra mais rápidas já não provocavam alterações, acabando os testes por serem realizados apenas com a velocidade da amostra de 1 mm/s. Verificou-se também que são necessárias três passagens do laser na mesma zona.

Os parâmetros ótimos para cada camada são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros ótimos para cada camada.

Espessura tinta (mm)	Intensidade da Corrente (A)		Frequência (kHz)	Velocidade da amostra (mm/s)	Velocidade do feixe (mm/s)	Número de passagens
0.04±0.01	25	22	17	3	1000	2
0.09±0.02	25	22	30	2	1000	2
0.18±0.04	25		30	1	1000	1
0.51±0.08	25		17	1	1000	3

Após a remoção da tinta pelo laser a superfície foi analisada por difração de raios-X, microscopia ótica e eletrônica de varrimento e comprovou-se que o tratamento a laser não altera a superfície nem a composição do aço, relativamente à superfície da amostra de referência. Além disso verificou-se que o tratamento por laser também não alterava a rugosidade média da superfície. A medição do ângulo de contacto revelou que as amostras tratadas com o laser tinham um valor de ângulo de contacto igual ou menor que a amostra de referência.

A última parte dos trabalhos centrou-se na tentativa de limpeza de um caso extremo real. Um dos grandes problemas destas peças revelou ser a não uniformidade da camada de tinta. Por este motivo, não foi possível realizar uma limpeza eficiente com o laser de Nd:YAG, demorando mais de 200 segundos para realizar uma limpeza de 1 cm². Assim sendo, e visto termos acesso a um laser de CO₂ foram realizados testes de modo a encontrar os parâmetros ideais para este tipo de laser. Conclui-se que os melhores parâmetros correspondem a uma velocidade do feixe laser de 30 mm/s e uma potência de laser de 18 W, demorando 30 segundos a realizar uma limpeza de 1 cm². No entanto, a análise de perfilometria ótica revelou que o tratamento com este tipo de laser, leva a uma redução da rugosidade média, parâmetro crítico para a adesão do primário.

Através deste trabalho foi possível observar as vantagens e potencialidades que esta técnica pode trazer para a indústria naval. Contudo, é ainda essencial continuar a fazer estudos de modo a ser possível aplicar esta técnica industrialmente. Algumas propostas para o futuro passam por:

- Utilização de um laser de Nd:YAG com uma maior potência;
- Verificar a possibilidade de uma limpeza com uma maior velocidade da amostra e um menor número de passagens, tornando o processo mais rápido;
- Analisar o efeito de velocidades do feixe menores;
- Realizar de estudos para um comprimento de linha de interação maior permitindo assim uma limpeza mais rápida;
- Explorar a viabilidade de limpar zonas curvas, como é o caso da proa e da popa;
- Analisar a capacidade de adesão à tinta após a limpeza laser;
- Estudar a viabilidade deste processo para a obtenção de uma camada fina e uniforme de óxido à superfície, aumentando a sua capacidade de adesão;
- Introdução de um sistema de monitorização em tempo real da qualidade da limpeza através da medida da luz refletida.

Referências

- [1] “NAVALRIA.” [Online]. Available: <http://www.navalria.pt/PT/quemSomos.html>. [Accessed: 10-Apr-2018].
- [2] X. Li, T. Huang, and A. W. Chong, “Laser cleaning of steel structure surface for paint removal and repaint adhesion,” *Opto-Electronic Eng.*, vol. 44, no. 3, pp. 340–344, 2017.
- [3] Scopus, “Laser Surface Treatment.” [Online]. Available: <https://goo.gl/3q3vKz>. [Accessed: 15-Jul-2018].
- [4] T. Dimogerontakis, R. Oltra, and O. Heintz, “Thermal oxidation induced during laser cleaning of an aluminium-magnesium alloy,” *Appl. Phys. A*, vol. 81, no. 6, pp. 1173–1179, Nov. 2005.
- [5] M. Shamsujjoha, S. R. Agnew, M. A. Melia, J. R. Brooks, T. J. Tyler, and J. M. Fitz-Gerald, “Effects of laser ablation coating removal (LACR) on a steel substrate: Part 1: Surface profile, microstructure, hardness, and adhesion,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 281, pp. 193–205, Nov. 2015.
- [6] Y. F. Lu, M. Takai, S. Komuro, T. Shiokawa, and Y. Aoyagi, “Surface cleaning of metals by pulsed-laser irradiation in air,” *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 59, no. 3, pp. 281–288, Sep. 1994.
- [7] G. X. Chen, “High-Power Fibre Laser Cleaning for Green Shipbuilding,” *J. Laser Micro/Nanoengineering*, vol. 7, no. 3, pp. 249–253, Nov. 2012.
- [8] C. Wei, G. Wang, M. Cridland, D. L. Olson, and S. Liu, “Corrosion Protection of Ships,” in *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 3ª Edição., M. Kutz, Ed. Elsevier, 2018, pp. 533–557.
- [9] G. X. Chen, T. J. Kwee, K. P. Tan, Y. S. Choo, and M. H. Hong, “Laser cleaning of steel for paint removal,” *Appl. Phys. A*, vol. 101, no. 2, pp. 249–253, Nov. 2010.
- [10] M. Candries, “Paint systems for the marine industry,” *Paint systems for the marine industry: Notes to Complement the external seminar on Antifouling*, no. Universidade de Newcastle. pp. 1–27, 2000.
- [11] “Composition of paints,” 2014. [Online]. Available: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=composition_of_paints. [Accessed: 07-Jan-2019].
- [12] “Coating for the Protection Steelwork,” *Dep. Trade Ind.*, 2000.
- [13] A. W. AlShaer, L. Li, and A. Mistry, “The effects of short pulse laser surface cleaning on porosity formation and reduction in laser welding of aluminium alloy for automotive component manufacture,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 64, pp. 162–171, Dec. 2014.
- [14] W. M. Steen and J. Mazumder, *Laser Material Processing*, 4ª Edição. London: Springer London, 2010.
- [15] A. Javan, W. R. Bennett, and D. R. Herriott, “Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 106–110, Feb. 1961.
- [16] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, “Coherent Light Emission From GaAs Junctions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, no. 9, pp. 366–368, Nov. 1962.
- [17] N. B. Dahotre and S. P. Harimkar, *Laser Fabrication and Machining of Materials*, 1ª Edição. Boston, MA: Springer US, 2008.
- [18] J. F. Ready, *Industrial Applications of Lasers*, 2ª Edição. San Diego: Elsevier, 1997.
- [19] B. Hitz, J. J. Ewing, and J. Hecht, *Introduction to Laser Technology*, 3ª Edição. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [20] K. Liu and E. Garmire, “Paint removal using lasers,” *Appl. Opt.*, vol. 34, no. 21, p. 4409, Jul. 1995.
- [21] W. W. Duley, *Laser Processing and Analysis of Materials*, 1ª. Boston, MA: Springer US, 1983.
- [22] B. S. Shin, J. Y. Oh, and H. Sohn, “Theoretical and experimental investigations into laser ablation of polyimide and copper films with 355-nm Nd:YVO4 laser,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 187–188, pp. 260–263, Jun. 2007.
- [23] J.-F. Coutouly, P. Deprez, F. Breaban, and J. Longuemard, “Optimisation of a paint coating ablation process by CO2 TEA laser: Thermal field modelling and real-time monitoring of the process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 17, pp. 5730–5735, Aug. 2009.
- [24] A. Tsunemi *et al.*, “Complete removal of paint from metal surface by ablation with a TEA CO2 laser,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 63, no. 5, pp. 435–439, Nov. 1996.
- [25] X. Li, Q. Zhang, X. Zhou, D. Zhu, and Q. Liu, “The influence of nanosecond laser pulse energy density for paint removal,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 156, pp. 841–846, Mar. 2018.
- [26] Y. K. Madhukar, S. Mullick, and A. K. Nath, “Development of a water-jet assisted laser paint removal process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 286, pp. 192–205, Dec. 2013.
- [27] J. Padma Nilaya, M. B. Sai Prasad, and D. J. Biswas, “Observation of pitting due to field enhanced surface absorption during laser assisted cleaning of translucent particulates off metal surfaces,” *Appl.*

- Surf. Sci.*, vol. 263, pp. 25–28, Dec. 2012.
- [28] P. Psyllaki and R. Oltra, “Preliminary study on the laser cleaning of stainless steels after high temperature oxidation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 282, no. 1–2, pp. 145–152, Apr. 2000.
- [29] J. M. Lee and K. G. Watkins, “In-process monitoring techniques for laser cleaning,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 34, no. 4–6, pp. 429–442, Oct. 2000.
- [30] J. Klæstrup Kristensen, “Applications of laser welding in the shipbuilding industry,” in *Handbook of Laser Welding Technologies*, Elsevier, 2013, pp. 596–612.
- [31] D. Höche, J. Kaspar, and P. Schaaf, *Laser Surface Engineering*. Elsevier, 2015.
- [32] B. Mahmoudi, M. J. Torkamany, A. R. S. R. Aghdam, and J. Sabbaghzade, “Laser surface hardening of AISI 420 stainless steel treated by pulsed Nd:YAG laser,” *Mater. Des.*, vol. 31, no. 5, pp. 2553–2560, May 2010.
- [33] C. Soriano, J. Leunda, J. Lambarri, V. García Navas, and C. Sanz, “Effect of laser surface hardening on the microstructure, hardness and residual stresses of austempered ductile iron grades,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 16, pp. 7101–7106, Jun. 2011.
- [34] Y. C. Guan, W. Zhou, H. Y. Zheng, and Z. L. Li, “Darkening effect on AZ31B magnesium alloy surface induced by nanosecond pulse Nd:YAG laser,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 462–466, 2013.
- [35] Z. Wang, Y.-B. Li, F. Bai, C.-W. Wang, and Q.-Z. Zhao, “Angle-dependent lubricated tribological properties of stainless steel by femtosecond laser surface texturing,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 81, pp. 60–66, Jul. 2016.
- [36] A. Townsend, N. Senin, L. Blunt, R. K. Leach, and J. S. Taylor, “Surface texture metrology for metal additive manufacturing: a review,” *Precis. Eng.*, vol. 46, pp. 34–47, Oct. 2016.
- [37] F. Rodríguez, I. Cotto, S. Dasilva, P. Rey, and K. Van der Straeten, “Speckle characterization of surface roughness obtained by laser texturing,” *Procedia Manuf.*, vol. 13, pp. 519–525, 2017.
- [38] A. Roy, N. Kumar, S. Das, and A. Bandyopadhyay, “Optimization of Pulsed Nd:YVO4 Laser Marking of AISI 304 Stainless Steel Using Response Surface Methodology,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 2, pp. 5244–5253, 2018.
- [39] A. Kumar *et al.*, “Laser shock cleaning of radioactive particulates from glass surface,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 57, pp. 114–120, 2014.
- [40] Y. W. Zheng, B. S. Luk’yanchuk, Y. F. Lu, W. D. Song, and Z. H. Mai, “Dry laser cleaning of particles from solid substrates: Experiments and theory,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 5, pp. 2135–2142, Sep. 2001.
- [41] A. G. Demir and B. Previtali, “Additive manufacturing of cardiovascular CoCr stents by selective laser melting,” *Mater. Des.*, vol. 119, pp. 338–350, Apr. 2017.
- [42] T. Heeling and K. Wegener, “The effect of multi-beam strategies on selective laser melting of stainless steel 316L,” *Addit. Manuf.*, vol. 22, pp. 334–342, Aug. 2018.
- [43] S. R. Lewis, R. Lewis, and D. I. Fletcher, “Assessment of laser cladding as an option for repairing/enhancing rails,” *Wear*, vol. 330–331, pp. 581–591, May 2015.
- [44] S. Batishche, A. Kouzmouk, H. Tatur, T. Gorovets, U. Pilipenka, and V. Ukhau, “1320 nm Range Nd:YAG-Laser in Restoration of Artworks Made of Bronze and Other Metals,” in *Lasers in the Conservation of Artworks*, K. Dickmann, C. Fotakis, and J. F. Asmus, Eds. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, pp. 87–93.
- [45] K. Dickmann, J. Hildenhagen, J. Studer, and E. Müsch, “Archaeological Ironwork: Removal of Corrosion Layers by Nd:YAG-Laser,” in *Lasers in the Conservation of Artworks*, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, pp. 71–77.
- [46] T. Burmester, M. Meier, H. Haferkamp, S. Barcikowski, J. Bunte, and A. Ostendorf, “Femtosecond Laser Cleaning of Metallic Cultural Heritage and Antique Artworks,” in *Lasers in the Conservation of Artworks*, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, pp. 61–69.
- [47] Y. Koh and I. Sárady, “Cleaning of corroded iron artefacts using pulsed TEA CO₂- and Nd:YAG-lasers,” *J. Cult. Herit.*, vol. 4, pp. 129–133, Jan. 2003.
- [48] G. Daurelio, G. Chita, and M. Cinquepalmi, “Laser surface cleaning, de-rusting, de-painting and de-oxidizing,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 69, no. 7, pp. S543–S546, Dec. 1999.
- [49] K. R. Kim *et al.*, “UV laser direct texturing for high efficiency multicrystalline silicon solar cell,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, pp. 404–409, 2013.
- [50] V. V. Iyengar *et al.*, “Properties of ultrafast laser textured silicon for photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 10, pp. 2745–2751, 2011.
- [51] A. Lamraoui, S. Costil, C. Langlade, and C. Coddet, “Laser surface texturing (LST) treatment before thermal spraying: A new process to improve the substrate-coating adherence,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. SUPPL. 1, pp. S164–S167, Dec. 2010.

- [52] N. Basile, M. Gonon, F. Petit, and F. Cambier, "Processing of a glass ceramic surface by selective focused beam laser treatment," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 1720–1727, Jan. 2016.
- [53] T. Petrov, E. Pecheva, A. D. Walmsley, and S. Dimov, "Femtosecond laser ablation of dentin and enamel for fast and more precise dental cavity preparation," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 90, no. July 2017, pp. 433–438, Sep. 2018.
- [54] A. Kumar *et al.*, "Laser cleaning of tungsten ribbon," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 308, pp. 216–220, Jul. 2014.
- [55] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A New Type of Secondary Radiation," *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, Mar. 1928.
- [56] R. S. Das and Y. K. Agrawal, "Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications," *Vib. Spectrosc.*, vol. 57, no. 2, pp. 163–176, Nov. 2011.
- [57] P. J. Larkin, "Introduction," in *Infrared and Raman Spectroscopy*, 2^a., Elsevier, 2018, pp. 1–5.
- [58] N. John and S. George, "Raman Spectroscopy," in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 95–127.
- [59] C. M. . Vicente, P. S. André, and R. A. S. Ferreira, "Simple measurement of surface free energy using a web cam," *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 34, no. 3, 2012.
- [60] B. I. Group, "Drop Shape Analysis," 2013. [Online]. Available: <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/>. [Accessed: 25-Dec-2018].
- [61] "Integrating Spheres." [Online]. Available: <https://www.avantes.com/products/accessories/item/269-integrating-spheres>. [Accessed: 20-Jul-2018].
- [62] "Measuring Power of Divergent Beams with Integrating Sphere Sensors." [Online]. Available: <https://www.ophiropt.com/laser--measurement/knowledge-center/article/2579?r=blog>. [Accessed: 20-Jul-2018].
- [63] T. Tighe, "Optical Profilometry." [Online]. Available: <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/optical-profilometry>. [Accessed: 30-Jul-2018].
- [64] S. Metrology, "S neox Non-contact 3D Surface Profiler." [Online]. Available: <https://www.sensofar.com/metrology/sneox/>. [Accessed: 30-May-2018].
- [65] Q. H. Tang, D. Zhou, Y. L. Wang, and G. F. Liu, "Laser cleaning of sulfide scale on compressor impeller blade," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 334–340, 2015.
- [66] M. Kumar *et al.*, "Epoxy-paint stripping using TEA CO₂ laser: Determination of threshold fluence and the process parameters," *Opt. Laser Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 29–36, 2013.
- [67] "Grades of Steel for Ship Building," 2014. [Online]. Available: <http://marineengineeringonline.com/grades-steel-ship-building/>. [Accessed: 12-Nov-2018].
- [68] W. D. Callister Jr. and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8^a Edição. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [69] H. Föll, "Alloying Elements and Properties of Steel." [Online]. Available: <https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/index.html>. [Accessed: 10-Nov-2018].
- [70] H. Föll, "Alloying Elements in Detail." [Online]. Available: [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/advanced/a9_2_1.html#Carbon in steel](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/advanced/a9_2_1.html#Carbon%20in%20steel). [Accessed: 10-Nov-2018].
- [71] M. Hanesch, "Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies," *Geophys. J. Int.*, vol. 177, no. 3, pp. 941–948, 2009.
- [72] S. G. Harroun, J. Bergman, E. Jablonski, and C. L. Brosseau, "Surface-enhanced Raman spectroscopy analysis of house paint and wallpaper samples from an 18th century historic property," *Analyst*, vol. 136, no. 17, pp. 3453–3460, 2011.
- [73] N. S. Allen, N. Mahdjoub, V. Vishnyakov, P. J. Kelly, and R. J. Kriek, "The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 150, no. February, pp. 31–36, Apr. 2018.
- [74] J. Zięba-Palus and R. Borusiewicz, "Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes," *J. Mol. Struct.*, vol. 792–793, pp. 286–292, Jul. 2006.
- [75] CACO₃-YBV, "Calcium Carbonate - Paint Application." [Online]. Available: <http://caco3-ybv.vn/news/news-about-caco3/calcium-carbonate--paint-application-488-p305.htm>. [Accessed: 16-Dec-2018].
- [76] TDMA - Titanium Dioxide Manufactures Association, "What is titanium dioxide?" [Online]. Available: <https://tdma.info/what-is-titanium-dioxide/#ref-4>. [Accessed: 16-Dec-2018].
- [77] CACO₃-YBV, "Calcium Carbonate - Paint Application." .
- [78] E. Hazan, Y. Sadia, and Y. Gelbstein, "Characterization of AISI 4340 corrosion products using Raman spectroscopy," *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 414–418, 2013.
- [79] R. J. Thibeau, C. W. Brown, and R. H. Heidersbach, "Raman Spectra of Possible Corrosion Products

- of Iron.," *Appl. Spectrosc.*, vol. 32, no. 6, pp. 532–535, 1978.
- [80] K. J. Kubiak, M. C. T. Wilson, T. G. Mathia, and P. Carval, "Wettability versus roughness of engineering surfaces," *Wear*, vol. 271, no. 3–4, pp. 523–528, 2011.
- [81] K. T. Hong, H. Imadojemu, and R. L. Webb, "Effects of oxidation and surface roughness on contact angle," *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 279–285, May 1994.
- [82] J. H. Weaver and D. W. Lynch, "Optical Properties of Single-Crystal Zinc Optical Properties of Single-Crystal Zinc," *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 8, pp. 2829–2835, 1972.
- [83] Engineering ToolBox, "Thermal Conductivity of Metals," 2005. [Online]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-metals-d_858.html. [Accessed: 22-Jan-2019].
- [84] R. Straw, J. Arthur, and R. Bowman, "Robotic Laser Coating Removal System Final Report," 2008.
- [85] A. James J., T. A. Naguy, and D. A. Naguy, "Laser removal of aircraft coatings," 2010. [Online]. Available: <https://www.industrial-lasers.com/articles/print/volume-250/issue-5/features/laser-removal-of-aircraft-coatings.html>. [Accessed: 28-Oct-2018].
- [86] J. Schilett, "Laser Paint Removal Takes Off in Aerospace," *Industrial Photonics*, 2017. [Online]. Available: <https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=61353>. [Accessed: 28-Oct-2018].
- [87] "Laser Coating Removal Robot," *LR Systems: Large Robotic Solutions*. [Online]. Available: <http://www.lcrsystem.com/robots.html#lcr>. [Accessed: 28-Oct-2018].