



# Avaliação do Uso de Circuitos Equivalentes na Análise por Impedância Eletroquímica de Revestimentos Anticorrosivos

Rodrigo de S. Melo<sup>1</sup> e Fernanda T. M. Maia<sup>2</sup>

1. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Campus UFRJ-Macaé Professor Aloísio Teixeira, Macaé, RJ, Brasil;

2. Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora, Macaé, RJ, Brasil.

## Evaluation the Use Equivalent Circuits in Analysis of Electrochemical Impedance the Anticorrosive Coatings

**Abstract** - The use of different metallic materials in the industry is increasing every day. The metals are likely to attack for aggressive species such as water, oxygen and ions. To the control the effects of the corrosion phenomenon and prevent the loss of material, the need exists for more knowledge of this matter. This regard the anticorrosive coatings with greater durability exhibit great importance for the industry. The coating it is intended to provide the increased lifetime of the metal coated. However is important to study the techniques to analyze, effectively, the quality and performance of various types of commercially available coatings. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a widely used technique, considered one of the most effective tools for investigating the behavior of electrochemical interfaces, including the corrosion processes and evaluation of behavior the coatings. The two main methods of graphical representation of this technique - Nyquist and Bode diagrams - are described in greater detail, as well the mathematical methods proposed in the literature for treatment of experimental data obtained by EIS. In this work we evaluated the use of equivalent circuits in the interpretation of the behavior of coatings to according the elements proposed. The interpretation of the elements and the use of equivalent circuits in mechanistic deduce information are controversial. This paper shows that the choice of the circuit depends on the purpose for which the data and tools available are collected.

**Keywords:** corrosion, coatings, electrochemical impedance spectroscopy, equivalent circuit.

### I. INTRODUÇÃO

Segundo Nunes & Lobo [1], a corrosão é definida como sendo a deterioração dos materiais, principalmente metálicos, pela ação eletroquímica ou química do meio, fazendo com que o material passe da forma metálica à forma iônica, energeticamente mais estável, resultando no desgaste do material e perda de suas propriedades estruturais, entre outros, promovendo um ônus significativo do ponto de vista econômico. Por ser, em geral, um processo natural e

espontâneo, que pode afetar seriamente a capacidade mecânica das estruturas metálicas, retardar esse processo se torna um desafio. Para realização de um controle eficiente, devem-se promover procedimentos criteriosos da seleção de materiais e aplicação de técnicas adequadas de prevenção e controle [2].

O uso de revestimentos é um dos métodos de proteção anticorrosiva com maior eficiência quando aplicadas em estruturas metálicas. Por isolar o material do meio ambiente, os revestimentos são usados como defesa primária contra os efeitos da corrosão [3]. Os revestimentos constituem-se em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência do material metálico à corrosão. Essas películas podem fornecer ao aço carbono um comportamento mais nobre, como no caso das películas metálicas mais catódicas do que o metal de base. Podem também protegê-lo por ação galvânica ou, ainda, constituírem-se como uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, aumentando a resistência de contato das áreas anódicas e catódicas das pilhas de corrosão [4].

As tintas orgânicas, consideradas como revestimentos poliméricos, geralmente são preparadas com adição de espécies químicas que combatem a corrosão e agem como barreiras físicas ou pela ação eletroquímica dos pigmentos. A combinação da proteção por barreira, promovida pelo pigmento contra a corrosão, confere uma maior durabilidade à tinta, por longo prazo, quando aplicada sobre estruturas metálicas que permanecem em contato com um meio corrosivo [5]. Essa proteção contra a corrosão é obtida por interações físico-químicas de um filme, que geram a barreira e impedem o contato do material com o meio ambiente corrosivo. Contudo, como a proteção ativa impingida pelo pigmento visa à diminuição da taxa de corrosão, onde a barreira física da tinta estiver danificada é possível que uma espécie corrosiva possa entrar em contato com o substrato. Desta forma, os revestimentos podem ser degradados pela permeação de água na presença de espécies corrosivas como o Cl<sup>-</sup> e os gases O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, através de um “defeito” no revestimento, alcançando o metal [6].

A aplicação da pintura anticorrosiva é caracterizada pela

conjugação de várias camadas que possuem diferentes propriedades e propósitos [7]. Destaca-se, para ambientes marinhos altamente abrasivos, o sistema que utiliza um primer, uma ou várias camadas intermediárias e uma camada final de acabamento [8]. A função das diversas camadas sobrepostas e subsequentes é proteger o substrato da corrosão. Além de conferir uma boa aderência ao substrato, proporcionam espessura e barreira protetora.

Pigmentos de óxidos de zinco, cobre, nióbio, dentre outros, são adicionados aos revestimentos, sendo aplicados como *primers*. O *primer* é a primeira camada aplicada ao substrato, que vai garantir a aderência das camadas subsequentes e proteger o substrato frente à corrosão, devendo ser compatível com as camadas intermediárias. Desta forma, para atingir seu objetivo, os primers precisam: possuir aderência ao substrato, apresentar tratamento de superfície adequado que permita aderência dos revestimentos posteriores e, principalmente, proporcionar proteção anticorrosiva ao substrato [9]. O objetivo da aplicação das camadas intermediárias se dá no aumento da espessura do sistema de revestimento, impedindo a passagem de agentes agressivos para a superfície do substrato. A terceira etapa, a camada de acabamento, fica exposta ao meio ambiente externo, proporcionando cor e o brilho desejados, bem como possibilita a inserção de um biocida para impedir a bioincrustação.

O sistema de proteção por pintura depende de três aspectos: qualidade dos revestimentos, método de aplicação e preparação da superfície do substrato [10].

As tintas deverão apresentar condições adequadas para desempenhar com êxito sua função, em qualquer ambiente ao qual forem submetidas. A aplicação da pintura interfere no desempenho final, pois, se aplicadas com técnicas inadequadas, podem comprometer a espessura e acarretar o surgimento de defeitos posteriores. Outro problema que pode ocorrer é na aderência pela incompatibilidade química e/ou física entre o substrato e o revestimento [10].

A avaliação do revestimento, quanto ao seu desempenho e durabilidade é complexa, pois fatores internos e externos afetam diretamente o processo [7].

#### *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

A Impedância Eletroquímica, é largamente utilizada no estudo e compreensão da corrosão de materiais e, atualmente, é considerada uma das ferramentas mais eficazes para a investigação do comportamento de interfaces eletroquímicas, incluindo processos corrosivos, avaliação de revestimentos, ação de inibidores, entre outros [4]. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE - é aplicada para deduzir os componentes das reações elementares de um processo eletroquímico global. Por meio desse procedimento são obtidos valores numéricos das constantes de velocidade e parâmetros cinéticos que caracterizam as etapas da reação [11]. A impedância é a medida da capacidade que um circuito elétrico tem de resistir à passagem de corrente elétrica, assim como a sua resistência [12].

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo apresentado na Figura 01. Observa-se que a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita por meio de um potenciostato. A

corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho pelo potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento e trabalho através do potenciostato [13].

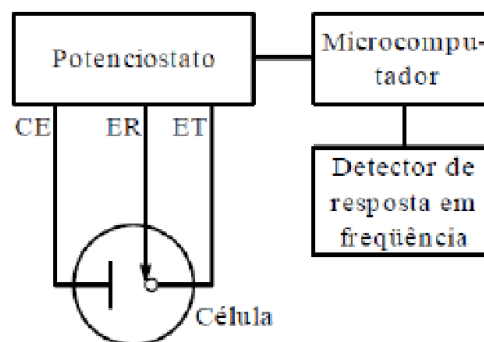


Figura 01. Arranjo experimental para realização de ensaios de EIE. [13]

A EIE é baseada na análise das interações entre um material e uma corrente alternada (AC) em diferentes frequências analisadas. A resposta AC de sistemas eletroquímicos em altas frequências contém informações importantes sobre os diferentes processos que ocorrem simultaneamente na interface do eletrodo/ eletrólito. Com isso, a análise dos dados EIE permite a avaliação das propriedades físico-químicas dos sistemas sob investigação [14]. Esta perturbação senoidal no sistema provoca um potencial que, de acordo com a lei de Ohm, acarreta a impedância [15].

As principais vantagens de utilizar essa técnica são: a possibilidade de identificar mecanismos de corrosão e de efeitos eletroquímicos através dos diversos parâmetros obtidos com os diagramas de impedância, separação dos efeitos de resistência da solução e de resistência de polarização. Existem algumas desvantagens que são: aplicada somente em meio condutores (eletrólito), a interpretação dos diagramas de impedância necessita de certo grau de conhecimento em eletroquímica e fenômenos de interface, é um aparato instrumental bastante sofisticado e de difícil adaptação para medidas de campo e a necessidade de introdução de sondas nos locais de medição [4].

Diferentes formas são utilizadas na representação gráfica dos dados de impedância obtidos em uma larga faixa de frequência. Os dois métodos principais e, que serão descritos com maior detalhe, são os diagramas de Nyquist e Bode. O gráfico do plano complexo de Nyquist apresenta as componentes de impedância resistiva ( $Z$ ) versus a reativa ( $Z'$ ). Já o diagrama de Bode apresenta o logaritmo do módulo da impedância ( $|Z|$ ), o ângulo de fase ( $\theta$ ), versus o logaritmo da frequência ( $f$ ) [16]. Desta forma, se os experimentos forem executados em uma ampla faixa de frequência, será possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema [17]. Em altas frequências, a impedância é quase inteiramente criada pela resistência da solução ( $R_s$ ). A frequência atinge seu limite superior ao final do lado esquerdo do semicírculo, onde o arco do semicírculo toca o eixo real. No limite de frequência inferior, o circuito também se aproxima de uma resistência pura, mas, agora, com valor da resistência da solução somada

à resistência do filme da tinta ( $R_s + R_f$ ). A frequência atinge seu limite inferior ao final do lado direito do semicírculo (Figura 02) [10].

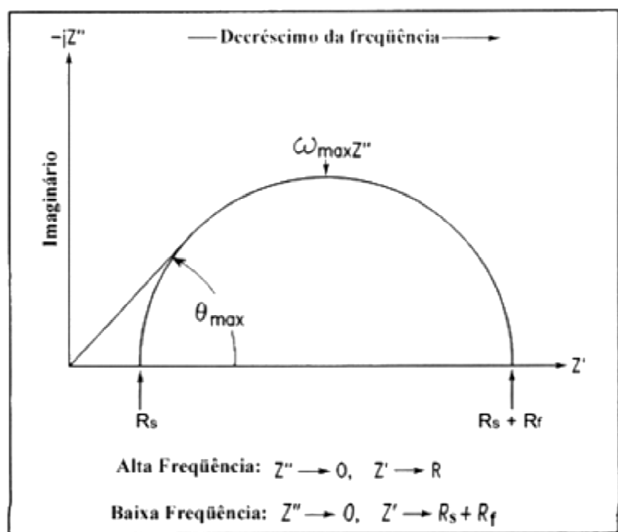


Figura 02. Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples [10].

O diagrama de Nyquist tem também algumas desvantagens. Por exemplo, a frequência não aparece explicitamente no diagrama. Apesar de  $R_s$  e  $R_f$  poderem ser facilmente lidas diretamente do gráfico, a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente após a informação da frequência ser conhecida. Apesar do formato de Nyquist enfatizar os elementos em série do circuito, se as redes de alta e baixa impedância estão em série, provavelmente o circuito de baixa impedância não será visto, já que o de maior impedância controlará a escala do gráfico [10].

O diagrama de Bode permite calcular o módulo da impedância ( $|Z|$ ) e o ângulo de fase ( $\theta$ ), em função da frequência. A frequência tem muita influência na leitura desse gráfico, pois diferentes incógnitas são mostradas dependendo em que estado ela se encontra. A altas frequências, a resistência da solução domina a impedância e o  $\log R_s$  pode ser lido no eixo vertical de alta frequência. A frequências mais baixas, a resistência de transferência de carga também contribui, e o  $\log (R_f + R_s)$  é lido no lugar do eixo vertical designado à baixa frequência. Quando a frequência se intitula como intermediária, a curva deve ser uma linha reta com inclinação de -1 (Figura 03) [10].

O método matemático para o tratamento dos dados experimentais obtidos através da EIE utilizam expressões-padrão de Nernst-Planck-Einstein, Poisson, dentre outras. Essas expressões permitem a obtenção de resoluções analíticas para diferentes particularidades do sistema. Por exemplo, a resistência de transferência de carga e o coeficiente de difusão [18]. O modelo tradicional é aplicado a um sistema do tipo eletrodo/polímero condutor/solução eletrolítica. Distinguem-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ( $\geq 10^4$ Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ( $< 10^{-1}$ Hz).

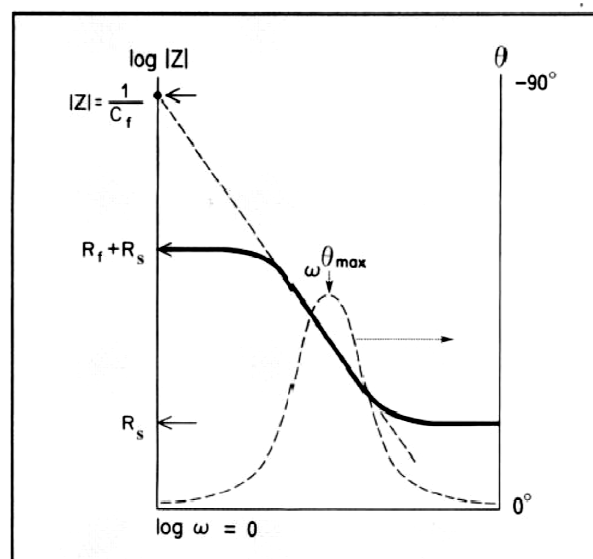


Figura 03. Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples [10].

Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências. Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo.

A utilização de circuitos equivalentes é outra maneira de tratar os dados experimentais de impedância. Atribuindo componentes de um circuito elétrico aos processos eletroquímicos, pode-se construir um circuito que simule uma resposta de corrente semelhante àquela produzida pelo sistema eletroquímico sob investigação [19]. Segundo os autores, esses componentes podem ser:

- Resistores que simulam o comportamento resistivo do eletrodo, eletrólito e polímero.
- Capacitores que simulam o comportamento capacitivo das interfaces eletrodo/polímero e polímero/eletrólito;
- Linhas de transmissão que simulam a impedância de difusão iônica, também conhecida como impedância de Warburg (W);
- Elementos de fase constante (CPE) que estão associados, em parte, à rugosidade da superfície do eletrodo de trabalho, que neste caso corresponde ao filme polimérico. No caso de um eletrodo idealmente liso, como uma gota de mercúrio, e na ausência de espécies eletroativas, a impedância obtida corresponde à resistência ôhmica em série com uma capacitância de dupla camada. Quando a superfície do eletrodo é irregular, a impedância corresponde a uma resistência ôhmica em série com um CPE.
- Elementos de difusão (T), que descrevem a difusão (representada por uma função tangente hiperbólica) através de um meio onde uma interface dificulta a passagem das espécies. Alguns autores sugerem a substituição do elemento T por linhas de transmissão compostas por resistores e capacitores para descrever a difusão através do polímero.

Para propor modelos de circuitos equivalentes de sistemas reais, é necessário o auxílio de softwares que possuam arquivadas em suas bibliotecas elementos possíveis na construção dos mesmos, a partir dos dados obtidos na curva ajustada, também chamada de curva fitada, com as respectivas

relações entre o potencial, a corrente e a impedância. Para validar os sistemas fitados, o software realiza o teste Kramers-Kronig, verificando a consistência dos dados obtidos, nas condições de linearidade, causalidade e estabilidade do sistema. Geralmente são aceitos valores em torno de  $10^{-7}$  obtido neste teste [20].

#### *Avaliação de Revestimentos*

A corrosão se inicia na superfície metálica do material e progride para a sua interface, entre o metal e o polímero. Isso faz com que os métodos eletroquímicos sejam ferramentas de grande importância para entender a corrosão de revestimentos orgânicos nos metais reativos [21]. A verificação da propriedade de barreira, na avaliação da tinta, é de extrema importância, pois é a barreira que tem o papel protetor quando os substratos são expostos a condições que dão início ao processo de corrosão, como atmosfera, água, oxigênio e outras espécies agressivas [22]. O mecanismo de barreira demonstra a capacidade que o revestimento tem de impedir o fluxo de corrente entre as catódicas e anódicas do substrato metálico. A EIE de revestimentos orgânicos objetiva coletar informações sobre as propriedades do sistema, identificando a presença de defeitos, reatividade da interface, aderência, propriedades de barreira para água, etc. Conhecer esses aspectos é essencial para um prognóstico sobre o comportamento anticorrosivo no serviço e uso das tintas. Desta forma, para alcançar essas informações, é necessário identificar, isoladamente, a parte da impedância correspondente ao revestimento e aquela correspondente ao substrato. Este método permite monitorar a degradação da tinta quando esta é exposta em um ambiente agressivo e é utilizado na comparação dos processos de deterioração das tintas sob cada condição testada. A deterioração é demonstrada na variação de parâmetros obtidos dos diagramas de impedância em função do tempo de ensaio. Este procedimento vem sendo utilizado para comparar revestimentos e para estabelecer metodologias mais adequadas de ensaio. Outra avaliação que pode ser feita através da impedância eletroquímica é a quantidade de água em sistemas imersos [23]. Através da capacitância é possível determinar o fenômeno de absorção da água ocorrido no revestimento. Isto, porque a água quando acumulada na cadeia polimérica, mesmo em pequenas quantidades, pode modificar a constante dielétrica do polímero. A capacitância do revestimento é um parâmetro facilmente medido no caso de sistemas com alta impedância [24]. A capacitância da tinta em relação ao tempo de imersão pode apresentar dois estágios. No período inicial da imersão, ocorre um aumento devido à absorção de água. Já no segundo estágio, onde o revestimento já está saturado pelo eletrólito, não há variação significativa. A transição entre ambos os períodos está vinculada ao tempo requerido para saturar a película e depende do tipo da solução [24].

O processo de degradação do revestimento orgânico é complexo e é afetado por vários fatores. A água do revestimento pode causar inchaço ou solvatação do mesmo, levando assim à degradação. A água também afeta a permeação do oxigênio e outros agentes corrosivos e, conseqüentemente, há presença destas substâncias na interface revestimento/metal, promovendo corrosão do substrato metálico. Entretanto, a absorção de água pelo revestimento

pode ser ou não o fator mais importante na corrosão por baixo do filme [25].

Uma divisão pode ser feita no espectro de impedância, em relação à frequência. A parte em alta frequência (HF), que representa as propriedades de barreira do revestimento e a parte em baixa frequência (LF), que representa as reações ocorridas nos poros dos revestimentos. Os parâmetros associados à parte de HF são a resistência (RHF) e a capacitância do filme (CHF) [26]. Se a tinta proporciona uma propriedade de barreira perfeita, significa que seu comportamento corresponde ao de um capacitor ideal, isto é, configura-se como uma reta paralela ao eixo Z. Porém, a tinta pode começar a degradar-se em decorrência da permeação de água e íons agressivos e do longo tempo de exposição do revestimento em meios corrosivos. O contato com a interface metal/revestimento inicia o processo corrosivo. Nesse caso, a resposta apresentada no diagrama de impedância engloba diferentes constantes de tempo [22].

## II. METODOLOGIA

Do ponto de vista dos procedimentos técnicos, foi realizada pesquisa bibliográfica e documental e do ponto de vista da sua natureza, a metodologia utilizada no presente trabalho caracteriza-se como pesquisa básica, no intuito de avaliar, atualizar e aumentar conhecimentos sobre o assunto. Para atingir o objetivo proposto, além da releitura de artigos sobre corrosão, revestimentos anticorrosivos e técnicas de EIE, pesquisou-se a posição doutrinária de alguns estudiosos do tema.

## III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com Deflorian & Rossi [26] utilizaram o modelo de EIE na avaliação das propriedades do revestimento. A análise feita por eles concentrou-se nos mecanismos de transporte através de revestimentos de poliéster sobre aço fosfatado durante os processos de delaminação catódica (perda da adesão na interface tinta/camada). A delaminação catódica é um dos processos mais importantes que promovem a degradação de um revestimento orgânico de proteção. Isso pode ocorrer, tanto no caso de revestimentos em estruturas catodicamente protegidas como no caso do aço com revestimento orgânico no potencial de corrosão livre.

No processo de delaminação são produzidos íons hidroxila que promovem um natureza alcalina a solução, resultando no fator de maior contribuição na falha dos revestimentos. Deflorian & Rossi utilizaram uma célula eletroquímica dupla para manter separadas: a solução em contato com um defeito artificial - obtido através da perfuração de um instrumento de aço atingindo o substrato de metal - e a solução em contato com o resto do revestimento orgânico, intacta (poliéster revestido de aço fosfatado). Desta forma é possível polarizar a amostra na região catódica e controlar o meio ambiente (e os íons e concentração, oxigênio, atividade da água), no defeito e em torno dele. Além disso, é possível medir os parâmetros eletroquímicos nas duas áreas diferentes de revestimento. As propriedades de revestimento foram avaliadas por análise dos dados de impedância eletroquímicos obtidos nas duas partes

da célula. Os autores escolheram o revestimento em pó de poliéster (com espessura de revestimento em geral em torno de 70  $\mu\text{m}$ ) em aço baixo carbono. Antes da deposição de revestimento, os substratos foram desengordurados e fosfatados. As amostras foram produzidas numa instalação industrial para a deposição do revestimento em pó. Os testes de delaminação catódicos foram realizados pela polarização das amostras com um defeito artificial (diâmetro do defeito foi cerca de 3,2 mm) com o potencial catódico de -1,0 V ( $\pm 0.05\text{V}$ ) versus Ag / AgCl. Neste potencial, a reação anódica é insignificante e a reação catódica é representada pela redução de oxigênio e produção de íons OH<sup>-</sup>. A fim de compreender melhor o mecanismo de transporte de íons através do revestimento e o defeito, os autores realizam algumas medições nas duas partes diferentes da célula. As medidas foram obtidas por EIE, utilizando a clássica configuração: três eletrodos com 10 mV de amplitude do sinal e faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-3}$  Hz. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, utilizando quatro íons diferentes: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Cs<sup>+</sup>, com a mesma concentração (0,6 M) nas duas partes da célula. Os autores citam que a obtenção das medidas, na parte exterior da célula (revestimento intacto) foi feita através de um circuito elétrico equivalente muito simples. Consistindo de uma resistência (resistência do revestimento Rf) em paralelo com uma capacitância (capacitância do revestimento Cc). Porém o circuito não foi apresentado no trabalho.

O modelo proposto por Grundmeier [21] (Figura 04) seria adequado para demonstrar esta situação. Utilizado para revestimentos orgânicos livres de defeitos (poros ou imperfeições), onde Rs é a resistência do eletrólito, Cf é a capacitância do filme de tinta em paralelo com Rf, que é a resistência do filme de tinta.

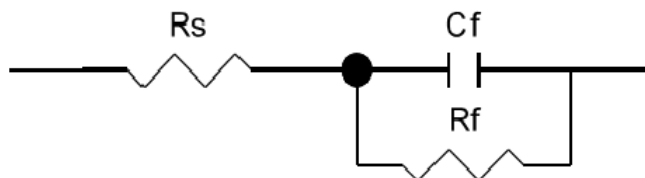


Figura 04. Circuito Equivalente para metais com revestimentos orgânicos intactos [21].

O parâmetro mais importante é a resistência do revestimento, Rf, porque é uma medida direta do transporte de íons através do revestimento. A tendência do Rf como uma função da área deslaminada (obtido na amostra diferente) é mostrado na Figura 05, no caso de a solução de KCl. A correlação entre a área deslaminada e a resistência de revestimento é clara: o aumento da área deslaminada aumenta a difusão cátions através do revestimento, equilibrando a carga. Para grande delaminação (cerca de 330  $\text{mm}^2$ ), o valor de Rf cai atingindo um valor próximo a  $10^7$  ohm.

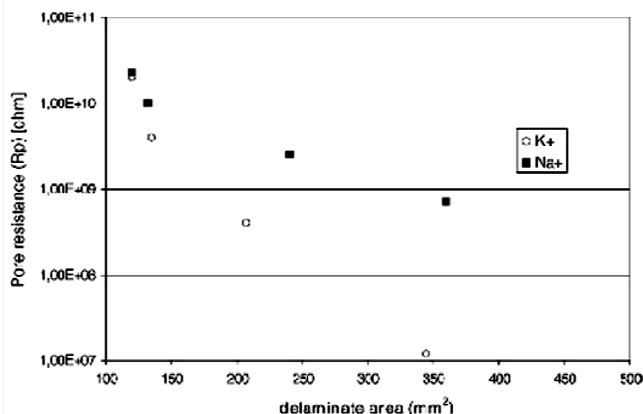


Figura 05. Resistência de Revestimento (R), como uma função da área deslaminada em soluções 0,6 M de KCl e 0,6 M de NaCl [21].

De acordo com as medidas de EIE, a difusão ocorre principalmente pelo defeito, mas uma difusão mensurável através do revestimento está presente. Para as amostras em contato com uma solução de LiCl, a resistência de revestimento é sempre muito elevada, na ordem de  $10^9$ . Com a área de delaminação muito pequena, os autores não conseguiram encontrar uma correlação.

Essa correlação pode ser vista no estudo feito por Bacon [28]. Após medirem as resistências de mais de 300 sistemas de pintura sob condições de imersão, os autores determinaram uma correlação direta entre estas resistências e a habilidade dos revestimentos para proteger o aço da corrosão. Todos os revestimentos exibiram um decréscimo inicial na resistência, que variou em termos de velocidade e duração. Para um bom revestimento, este decréscimo inicial foi seguido por uma recuperação abrupta em torno do valor original. A resistência permaneceu essencialmente constante ou flutuante na região de alta resistência. Um revestimento tido como regular decaiu ou mostrou um pequeno aumento na resistência, com uma subsequente queda rápida da mesma indicando a falha do revestimento. Já a resistência de um revestimento pobre diminuiu rapidamente até ocorrer falha do revestimento. Com base nestes estudos, foi concluído que um revestimento que mantém a resistência acima de  $10^8$   $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  fornece uma boa proteção anticorrosiva, na região de  $10^6 - 10^8$   $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ , o comportamento é variável, mas quando a resistência cai abaixo de  $10^6$   $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ , a corrosão sempre estará presente.

O modelo publicado por Mansfeld [29] (Figura 06), muito popular e aplicado em muitos artigos por ser simples e apropriado para diferentes sistemas, incluindo os que apresentem defeitos, se encaixaria bem no proposto pelos autores.

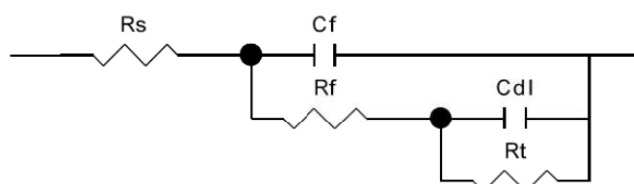


Figura 06. Circuito equivalente para metais com revestimentos orgânicos proposto por Mansfeld [29].

No entanto, Deflorian [26] não chegaram a uma clara correlação dos parâmetros medidos com a área delaminada. Segundo eles, em razão do comportamento eletroquímico no interior do defeito ser bastante complexo e influenciado pela difusão de oxigênio. Kittel e colaboradores [30], sugeriram um método para avaliar a influência da interação revestimento-substrato na proteção à corrosão. Usaram impedância eletroquímica para caracterizar a parte interna e externa do revestimento. O método usava uma grade de níquel embutida na amostra para separar a impedância da camada interna, em contato com o substrato e a camada externa em contato com a solução. A impedância total da amostra foi medida sem a grade de níquel embutida na mesma. Os revestimentos estudados foram o epóxi pigmentado com dióxido de titânio e sulfato de zinco, o outro revestimento foi um verniz epóxi. Para o verniz em curto tempo de imersão, ambas as camadas exibiram valores no módulo de impedância na região de baixa frequência. No entanto, a camada externa parece ser ligeiramente menor. Esse fato é idêntico ao que acontece para a amostra sem a grade de níquel embutida, ou seja, a corrosão no substrato ocorre depois de poucos dias de imersão. Contudo, este fenômeno de degradação é acompanhado por uma queda no módulo de impedância em baixa frequência para a camada interna, enquanto a camada externa não parece ser afetada. A recuperação da alta resistência entre 11 e 12 dias, pode ser induzida pelo acúmulo de produtos de corrosão que obstrui o defeito inicial. A camada interna da tinta permanece com altos módulos de impedância em baixa frequência, enquanto a camada externa sofre uma diminuição drástica. A tendência geral na proteção de estruturas metálicas por revestimentos, caminha na direção do uso de sistemas espessos com diferentes camadas. Contudo, vimos que as medidas de impedância padrão detectam muito bem o defeito em revestimentos de baixa espessura. Assim, o método proposto demonstra ser um bom artifício para medir impedância global na interface substrato- revestimento.

A interpretação das medidas de EIE é geralmente feita pelo ajuste dos dados de impedância para um circuito elétrico equivalente que seja representativo dos processos eletroquímicos que ocorrem no sistema em estudo. Os dados de impedância também podem ser interpretados em termos dos mecanismos de reação [31].

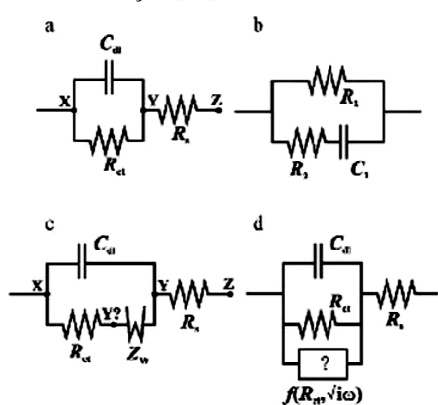


Figura 07. Modelos de circuitos equivalentes. (a) Para uma reação redox simples, (b) forma equivalente para (a), (c) circuito de Randles por reação redox com difusão, e (d) forma alternativa para (c) [11].

A Figura 07 apresenta alguns circuitos equivalentes simples. O mais simples circuito equivalente (circuito (a)) mostra a correspondência desejável entre elementos de um circuito e processos eletroquímicos. Este circuito se aplica, por exemplo, para a reação:  $A_{(aq)} \rightleftharpoons A^+_{(aq)} + e^-$ , onde o transporte de massa de A (reagente) e  $A^+$  (produto) mantém as concentrações constantes na interface, e não há nenhuma complicação devido à adsorção. Os potenciais nos pontos X e Y representam o potencial nos lados do metal e a solução de dupla camada, e a diferença de potencial entre estes pontos conduz a reação modelada pela resistência da carga de transferência  $R_{ct}$ . O ponto Z representa o potencial no eletrodo de referência. Os significados físicos de cada um dos três elementos do circuito são claros e geralmente aceitos. Os seus valores separadamente caracterizam a interface (Cdl), a reação (Rct) e a solução (Rs). Os dados podem, igualmente, se ajustar ao circuito 7b, como acontece no circuito 7a, mas os parâmetros deste circuito são misturas dos parâmetros básicos do modelo. O circuito c (circuito clássico de Randles) possui o mesmo problema. No entanto, só é preciso adicionar a difusão de uma ou ambas as espécies em solução de reação para descobrir que o modelo em causa, o circuito de Randles clássico (circuito 7c), sofre do mesmo problema. O ponto Y representando o lado da solução de dupla camada não é claro, parece que o potencial através da camada dupla não dirige a transferência de carga. Para tentar resolver isso, por ter ele a resistência de transferência de carga paralela à dupla camada de capacitância, o circuito leva a um novo elemento, a "difusão". Este Infelizmente não resolve o problema, porque o elemento em caixa depende de parâmetros cinéticos, bem como parâmetros de difusão. Isto não é melhor ou pior do que o fato de que a difusão representando elemento de Warburg é caracterizada pelo parâmetro que contém ambos os parâmetros de difusão e reação: é o produto de parâmetros Rct e solução. O ponto aqui é que raramente há uma correspondência simples entre os elementos do circuito e as etapas de reação ou processos físicos. No entanto, este circuito de Randles é aceitável como um circuito equivalente, porque podemos usá-lo para extrair parâmetros relativos aos processos físicos. Como geralmente é verdade, os parâmetros físicos individuais não são mensuráveis, mas apenas certas combinações deles são mensuráveis. Parâmetros de diferentes processos (cinéticas e difusão, neste caso) são normalmente misturados.

A Figura 08 apresenta o modelo de circuito proposto por Mansfeld [29]. Para a interface metálica considera-se um elemento Warburg ( $Z_w$ ). Neste caso o processo difusional é sugerido como etapa determinante e, relativamente à impedância, o comportamento elétrico da interface é dominado pelo elemento Warburg, sendo adicionado em série com a resistência de transferência de carga.

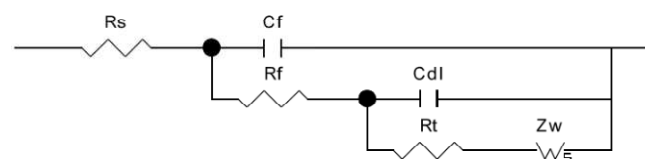


Figura 08. Circuito equivalente para metais com revestimentos orgânicos com impedância de Warburg, proposto por Mansfeld [29].

Para averiguar a utilidade de circuitos equivalentes, Harrington e colaboradores [11] assumiram que os mecanismos subjacentes tem transporte de massa rápido e, possivelmente, de adsorção. Omitiram a resistência da solução de circuitos e equações. Isto significa que o circuito foi composto, apenas, de resistores, capacitores e indutores, e o gráfico de Nyquist composto de arcos semicirculares acima do eixo real (capacitivo) ou abaixo (indutivo). Como uma questão prática, esses recursos podem não ser sempre bem resolvidos, considerando um espectro de impedância mostrando três semicírculos capacitivos com frequência resistiva é zero. Propuseram ainda, um estudo sobre o uso de circuitos equivalentes relacionados à EIE e sua aplicação. Começando pela observação sobre a dificuldade de encontrar circuitos equivalentes que são simplesmente relacionados com o mecanismo subjacente e mostrando que, com exceção de alguns casos isolados, a estrutura de circuito não está, obviamente, relacionada com o mecanismo. Aspectos do mecanismo subjacente podem ser deduzidos, a partir do número de capacitâncias, indutores e resistências, a presença ou ausência de um caminho CC e a presença ou ausência de comportamento indutivo. Estes aspectos auxiliam na seleção do circuito equivalente que melhor representa o sistema físico em questão.

#### IV. CONCLUSÃO

O uso de circuitos equivalentes está associado na técnica de EIE. A fácil disponibilidade de software comercial para automatizar o ajuste de dados para circuitos é provavelmente a principal razão para isso. No entanto, a interpretação dos elementos, e a utilidade de circuitos equivalentes em deduzir informações mecanicamente são controversas. Alguns autores descrevem que o maior problema em utilizar circuitos equivalentes é decidir qual circuito específico de um número infinito de possibilidades deve ser escolhido. Um circuito equivalente envolvendo três ou mais elementos de circuito pode ser rearranjado de vários modos e ainda produzir a mesma impedância. Desta forma, a aplicação dos circuitos equivalentes deve ser feita quando se conhece o sistema físico em questão.

#### REFERÊNCIAS

[1] L. Nunes; A. C. Lobo, "Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva", Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2012.

[2] C. G. Soares, "Effect of environmental factors on steel plate corrosion under marine immersion conditions", *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 46, pp. 524 – 541, 2011.

[3] V. G. De Giorgi, "Evaluation of perfect paint assumptions in modeling of cathodic protection systems", *Engineering Analysis with Boundary Elements*, vol. 26, pp. 435 – 445, 2002.

[4] L. P. Nunes, "Fundamentos de Resistencia à Corrosão". Rio de Janeiro: Interciência: ABRACO, 2007.

[5] B. Chico, J. Simancas, J. M. Vega, N. Granizo, I. Díaz, D. Fuente, M. Morcillo, "Anticorrosive Behaviour of Alkyd Paints Formulated with Ion-exchange Pigments", *Progress in Organic Coatings*, vol. 61, pp. 283 – 290, 2008.

[6] C. F. Dong, A. Q. Fua, X. G. Lib, Y. F. Chenga, "Localized EIS characterization of corrosion of steel at coating defect under cathodic protection", *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 628 – 633, 2008.

[7] P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell. "Anticorrosive coatings: a review", *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 06, pp. 135 – 176, 2009.

[8] E. Almeida, "Treatments and Coatings of Metals. A General Overview", *Surface Treatments Surface Preparations and the Nature of Coatings*, vol. 40, pp. 3 – 14, 2001.

[9] C. G. Munger, "Corrosion prevention by protective coatings", *National Association of Corrosion Engineers*, p. 271, 1984.

[10] G. R. Verges, "Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2005.

[11] D. A. Harrington, P. Driessche, "Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 8005 – 8013, 2011.

[12] H. C. M. Jambo, S. Fófano, "Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle", *Ed. Ciência Moderna.*, p.372, 2008.

[13] S. Wolyneć, "Técnicas Eletroquímicas em Corrosão". São Paulo: Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

[14] A. S. Bondarenko, "Analysis of large experimental datasets in electrochemical impedance spectroscopy", *Analytica Chimica Acta*, vol. 743, pp. 41– 50, 2012.

[15] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems" Wiley; New York 1987.

[16] G. W. Walter, "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals", *Corrosion Science*, vol. 26, pp. 681-703, 1986.

[17] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley; New York, p.316, 1980.

[18] E. M. Giroto, M. De Paoli, "Transporte de Massa em Polímeros Intrinsecamente Condutores: Importância, Técnicas e Modelos Teóricos", *Química Nova*, pp. 358 – 368, 1998.

[19] B. A. Boukamp, "Equivalent Circuit Users Manual" University of Twente, 1989.

[20] V. F. Lvovich, "Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena", Wiley, p. 368, 2012.

[21] G. Grundmeier, W. Schimdt, M. Stratmann. "Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation", *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2515 - 2533, 2000.

[22] M. C. S. Silva, "Correlação entre Impedância Eletroquímica e Propriedades de Revestimentos Orgânicos", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

[23] A. S. Casastela, A. M. Simões, "Assessment of Water Uptake in Coil Coatings by Capacitance Measurements", *Progress in Organic Coatings*, vol. 46, pp. 55 - 61, 2003.

[24] C. Pérez, A. Collazo, M. Izquierdo, "Characterization of the barrier properties of different paint systems. Part I. Experimental set – up and ideal Fickian diffusion", *Progress in organic coatings*, vol. 36, pp. 102 - 108 , 1999.

[25] J. H. Park, G. D. Lee, H. Ooshige, "Monitoring of water Uptake in Organic Coatings Under Cyclic Wet-Dry Condition", *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1881 - 1894, 2003.

[26] F. Deflorian, S. Rossi, "EIS study of ion diffusion through organic coatings", *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 145 – 151, 2004.

[27] J. E. O. Mayne, "The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron and steel by means of paint", *Fed. Soc. Pint Technol.*, vol. 24, pp. 127 - 136, 1952.

[28] R. C. Bacon , J. J. Smith , F. M. Rugg, "Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40 , pp. 161 – 167, 1948.

[29] F. Mansfeld, M. W. Kendig, S. Tsai, "Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements", *Corrosion*, vol. 38, pp. 478 - 485, 1982.

[30] J. Kittel, N. Celati, M. Keddaml, "Influence of the Coating-Substrate Interactions on the Corrosion Protection: Characterisation by Impedance Spectroscopy of the Inner and Outer Parts of a Coating", *Progress in Organic Coating*, vol. 46, pp. 135 - 147, 2003.

[31] A. Amirudin, D. Thierry, "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals", *Progress in Organic Coatings*, vol. 26, pp. 1 - 28, 1995.

Fernanda Teles de Miranda Maia é graduada em Engenharia Química (2014) pela Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora. [fe\\_maia@hotmail.com](mailto:fe_maia@hotmail.com)

Rodrigo de Siqueira Melo é mestre em Bioquímica pelo Instituto de Química da UFRJ e doutor em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da UFRJ. Pesquisador e professor adjunto na área de química analítica na Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Campus Macaé - RJ. Têm experiência nas áreas de biotecnologia, eletroanalítica e corrosão. [rodrigosome@macae.ufrj.com](mailto:rodrigosome@macae.ufrj.com)